

Preparação de novos sistemas catalíticos heterogéneos multifuncionais para reações de oxidação em condições eco-sustentáveis

Lucie Solange Nogueira

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

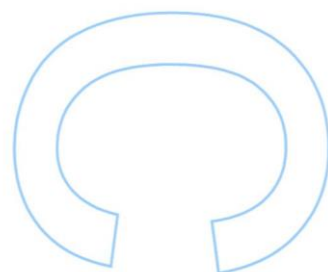
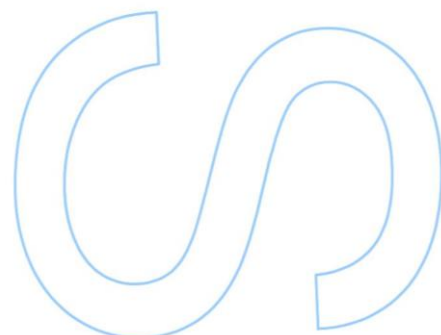
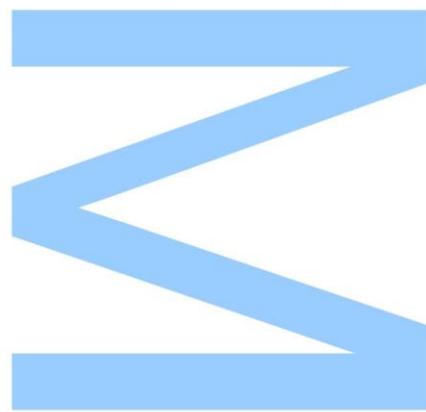
2014

Orientador

Baltazar de Castro, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Coorientador

Salete Balula, Investigadora Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do
Porto

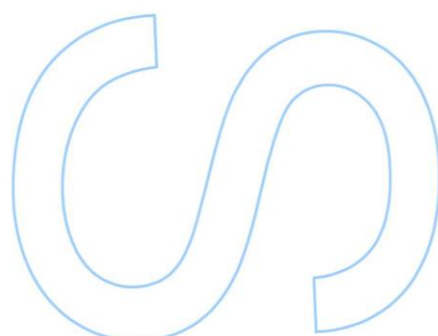
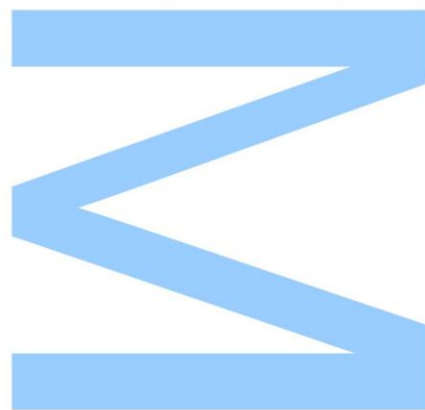




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

A realização deste trabalho deve-se em boa parte a vários e importantes apoios. Em primeiro lugar, fica aqui uma palavra de sincero agradecimento ao meu orientador Professor Baltazar de Castro pela oportunidade de desenvolver um estudo científico inserido na área que tanto prezo e pela disponibilidade demonstrada ao longo deste Mestrado.

À minha co-orientadora Doutora Salette Balula, quero agradecer por tudo o que me ensinou, pela constante disponibilidade e dedicação manifestada durante a sua orientação científica. Obrigada pela boa disposição, e principalmente pelo encorajamento nos momentos mais duvidosos e pelas oportunidades que me proporcionou ao longo destes dois anos e meio.

Ao Doutor Carlos Granadeiro agradeço todo o interesse demonstrado na evolução do trabalho, pela disponibilidade constante e aconselhamento, em particular o auxílio prestado durante a preparação e a caracterização dos POMs e dos materiais, sem esquecer a sua simpatia e boa disposição.

Ao Doutor André Silva por ter efetuado a análise por espectrometria de massa e pela ajuda e ensinamentos prestados na discussão dos resultados.

À Doutora Salomé Soares e ao Professor Fernando Pereira da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto agradeço a disponibilidade na caracterização por termogravimetria.

À Doutora Rosário Soares da Universidade de Aveiro pela colaboração na elaboração dos difratogramas de raios-X.

À Doutora Sandra Gago do REQUIMTE, Faculdade Nova de Lisboa, pela calcinação dos materiais.

Aos meus colegas de laboratório Diana Julião, Susana Ribeiro, Fátima Mirante, André Barbosa e António Aguiar, obrigado pelo companheirismo nos momentos de

dúvida e pelas sugestões, mas também pelo bom ambiente que tornava os nossos dias ainda mais divertidos e onde as gargalhadas eram sempre bem-vindas.

Para a viabilidade deste trabalho fico grata pelos apoios das entidades que contribuíram nesse sentido: o Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e o Laboratório Associado REQUIMTE. Ao Centro de Materiais da Universidade do Porto agradeço pelos serviços de SEM e RMN concedidos para a realização deste trabalho experimental. À Universidade de Santiago de Compostela pela realização das análises elementares e por ICP-OES. À União Europeia (fundos FEDER através do COMPETE) e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia pelo apoio financeiro no âmbito dos projeto de investigação e desenvolvimento referência PTDC/EQU-EQU/121677/2010 (FCOMP-01-0124-FEDER-020658).

Também quero deixar um agradecimento muito especial ao Rui, ao qual agradeço todo o carinho e a presença nos momentos bons e maus, ajudando-me sempre a manter o otimismo. Obrigada por me teres dado a confiança que eu precisava quando duvidava das minhas capacidades.

Por fim, quero demonstrar a minha gratidão à minha mãe e ao meu irmão por me incentivarem sempre a ser melhor naquilo que sou e naquilo que faço, mesmo não percebendo muito do mundo da Química. Vocês foram as pessoas que mais me apoiaram ao longo da minha vida e que estão constantemente a esforçar-se para que eu tenha um futuro melhor. Muito obrigada!

Resumo

O trabalho desenvolvido e apresentado nesta dissertação, teve como principal objetivo o desenvolvimento de novos processos de dessulfurização oxidativa, baseados em condições eco-sustentáveis, catalisadas por polioxometalatos com diferentes estruturas de coordenação.

O presente trabalho apresenta cinco etapas principais: i) a preparação de polioxometalatos (POMs) do tipo Keggin e Lindqvist, contendo európio (EuPOMs); ii) aplicação dos EuPOMs como catalisadores homogêneos em sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS); iii) preparação de catalisadores heterogêneos utilizando diferentes metodologias de incorporação do EuPOM mais eficiente em ODS em suporte de sílica; iv) aplicação dos catalisadores heterogêneos de sílica em sistemas de ODS; v) estudo da estabilidade dos catalisadores heterogêneos após a sua utilização em ciclos de reciclagem consecutivos.

Os EuPOMs derivados do tipo Keggin foram preparados aplicando-se os aniões lacunares $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$ ($X = P$ ou Si) como precursores, para a obtenção da estrutura em ponte $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ ou o mono-substituído $[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]^{5-}$. Estes heteropolianiões foram obtidos sob a forma de sais de potássio e/ou tetrabutilamónio. Os EuPOMs derivados do tipo Lindqvist em ponte $Na_9[Eu(M_5O_{18})_2]$ ($M = W$ ou Mo), foram preparados por um método de síntese direto. Todos os EuPOMs foram caracterizados por diversas técnicas, incluindo-se a espectroscopia de ultravioleta-visível, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de RMN de ^{31}P , a termogravimetria, a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e os estudos óticos de luminescência.

Um estudo catalítico preliminar foi efetuado utilizando-se o heteropolianião precursor $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ como catalisador homogêneo, em acetonitrilo, utilizando-se o H_2O_2 como oxidante para as reações de oxidação de vários compostos de enxofre, representativos dos componentes de mais difícil remoção dos combustíveis: tioanisole, 1-benzotiofeno (1-BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Os resultados obtidos revelaram que apenas um produto foi obtido na oxidação dos vários componentes de enxofre, sendo este a sulfona correspondente. Para as reações que se obteve conversão total, foi possível

observar a precipitação parcial da sulfona e proceder à sua remoção do meio reacional.

Posteriormente prosseguiu-se com os estudos em ODS, utilizando um óleo modelo contendo a mistura dos vários componentes de enxofre (aproximadamente 290 ppm de tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT, em *n*-octano). A eficiência dos vários EuPOMs foi investigada para a dessulfurização do óleo modelo, na presença de H_2O_2 , a 70 °C e utilizando-se um solvente de extração imiscível com o óleo. Três diferentes solventes de extração foram investigados: acetonitrilo, o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMIM}[\text{BF}_4]$) e a mistura 1:1 de acetonitrilo/ $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$. Os melhores resultados de dessulfurização do óleo foram conseguidos na presença da mistura 1:1 de acetonitrilo/ $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$. Este solvente mostrou influenciar, principalmente, o desempenho catalítico dos EuPOMs.

Importa referir que os sistemas de ODS foram investigados em duas etapas principais: a fase de extração inicial, antes da adição do oxidante, e a fase catalítica, após a adição do oxidante. A estrutura do EuPOM não mostrou influenciar a fase de extração inicial do processo, tendo, no entanto, uma grande influência na fase catalítica oxidativa. O melhor desempenho na dessulfurização catalítica do óleo foi encontrada utilizando-se o sal de $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$) como catalisador. Neste caso obteve-se dessulfurização completa do óleo após 4 h do processo.

Como o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foi o EuPOM que apresentou melhor desempenho na dessulfurização oxidativa do óleo modelo, este foi posteriormente utilizado para a preparação de dois catalisadores heterogêneos, contendo sílica como suporte sólido. O $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foi imobilizado numa sílica mesoporosa, previamente funcionalizada com 3-(aminopropil)triethoxissilano (aptés), $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptésSBA-15}$. Outra metodologia foi também aplicada, preparando-se nanopartículas de sílica contendo núcleos híbridos orgânico-inorgânico, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptés}@ \text{SiO}_2$. Estes compósitos foram caracterizados por várias técnicas, nomeadamente, espectroscopia de FTIR - refletância total atenuada (ATR), difração de raios-X de pó, análise elementar, espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP), microscopia eletrônica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamento elementar por EDS e estudos óticos de luminescência.

Os dois compósitos foram testados como catalisadores heterogêneos, em sistemas de dessulfurização oxidativa, utilizando o óleo modelo e a mistura

acetonitrilo/BMIM[BF₄] como solvente de extração. Ambos os compósitos apresentaram ser eficientes catalisadores na dessulfurização oxidativa do óleo. A presença do material Eu(PW₁₁)₂@aptesSBA-15 permitiu alcançar total dessulfurização após 4 h do processo; enquanto o sistema com Eu(PW₁₁)₂-aptes@SiO₂ apresentou uma menor eficiência para a oxidação do 1-BT, completando-se a dessulfurização do óleo após 6h.

Ambos os compósitos foram capazes de ser reciclados por três ciclos ODS consecutivos sem perda significativa de atividade. Para além disso, a heterogeneidade do compósito mais eficiente, Eu(PW₁₁)₂@aptesSBA-15, foi investigada através de um teste de lixiviação que mostrou que a dessulfurização do óleo parou após a remoção do sólido do sistema. Este resultado demonstrou, assim, que o catalisador Eu(PW₁₁)₂@aptesSBA-15 é de facto heterogéneo.

Após a aplicação dos compósitos em vários ciclos de ODS, a sua estabilidade foi investigada, pelas várias técnicas anteriormente utilizadas na sua caracterização, e confirmada a ausência aparente de decomposição, permanecendo o centro ativo Eu(PW₁₁)₂ imobilizado em ambos os compósitos.

O trabalho desenvolvido, apresentou um novo sistema de ODS, baseado em compósitos de sílica, que conciliam as propriedades mais vantajosas dos catalisadores homogéneos e heterogéneos, destacando-se a separação fácil do catalisador do meio reacional, a preservação da eficiência catalítica, acrescentada à possibilidade de reutilização por vários ciclos consecutivos do processo.

Palavras-chave: polioxometalatos, sílica, catálise, oxidação, sistemas de dessulfurização oxidativa.

Abstract

The study developed and presented in this thesis, had as main objective the development of new processes for oxidative desulfurization, based on eco-sustainable conditions, catalyzed by polyoxometalates with different coordination structures.

This work presents five main steps: i) the preparation of Keggin and Lindqvist type polyoxometalates (POMs), containing europium (EuPOMs); ii) application of EuPOMs as homogeneous catalysts in oxidative desulfurization systems (ODS); iii) preparation of heterogeneous catalysts using different methods of EuPOM incorporation in silica support; iv) application of heterogeneous catalysts in the ODS systems; v) study of the heterogeneous catalysts stability after their uses in consecutive recycling cycles.

The Keggin-type derivatives EuPOMs were prepared using the lacunar anions $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$ ($X = P$ or Si) as the precursors in order to obtain the bridging structure $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ or the monosubstituted $[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]^{5-}$. These heteropolyanions were obtained as potassium and / or tetrabutylammonium salts. The bridged Lindqvist type derivatives EuPOMs $Na_9[Eu(M_5O_{18})_2]$ ($M = W$ or Mo) were prepared by a direct synthesis method. All EuPOMs were characterized by various techniques, including ultraviolet-visible spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, ^{31}P NMR spectroscopy, thermogravimetric analysis, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and luminescence studies.

A catalytic preliminary study was carried out using the precursor heteropolyanion $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ as homogeneous catalyst in acetonitrile, using H_2O_2 as oxidant for the oxidation reactions of various highly refractory sulfur compounds present in fuel: thioanisole, 1-benzothiophene (1-BT), dibenzothiophene (DBT), 4-metildibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimetildibenzothiophene (4,6-DMDBT). The results revealed that one product was obtained in the oxidation of the various sulfur compounds, which is the corresponding sulfone. For the reactions in which full conversion was achieved, it was observed a partial precipitation of sulfone and its and their isolation from the reaction.

Subsequently the work proceeded with the ODS studies using a model oil containing the mixture of various sulfur compounds previously investigated separately in oxidative catalytic system (approximately 230 ppm of thioanisole, 1-BT DBT, 4-MDBT, and in *n*-octane). The effectiveness of the different EuPOMs prepared was

investigated for the model oil desulfurization in the presence of H_2O_2 at 70°C and using an extracting solvent immiscible with the oil. Three different extracting solvents were investigated: acetonitrile, ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{BMIM}[\text{BF}_4]$) and 1:1 mixture of acetonitrile/ $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$. The best results for the oil desulfurization were achieved in the presence of 1:1 acetonitrile/ $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$. This solvent demonstrated to strongly influence the catalytic performance of EuPOMs.

It should be noted that the ODS systems were in two main stages: the initial extraction stage, before adding the oxidant, and the catalytic stage after adding the oxidant. The EuPOM structure has no influence in the initial extraction phase of the process, although it has shown to influence the catalytic oxidation stage. The best performance in the catalytic desulfurization of the oil was found using the $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$) as catalyst. In this case we obtained complete desulfurization of the oil after 4 hours of the process.

As $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ was the EuPOM which showed the best performance in the oxidative desulfurization of the oil model, it was subsequently used for the preparation of two heterogeneous catalysts containing silica as the solid support. The $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ was immobilized in mesoporous silica, previously functionalized with 3-(aminopropyl) triethoxysilane, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$. Another methodology was also applied, preparing silica nanoparticles containing an organic-inorganic hybrid core, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$. These compounds were characterized by various techniques, including FTIR-ATR (attenuated total reflectance) spectroscopy, powder X-ray diffraction, elemental analysis, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), elemental mapping by EDX and luminescence studies.

The two composites were tested as heterogeneous catalysts in the oxidative desulfurization systems, using the model oil and the acetonitrile/ $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ mixture as the extracting solvent. Both composites showed to be efficient catalysts for the oxidative desulfurization of the oil. The presence of the material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ permitted to achieve full desulfurization after 4 h of the process; while the system with $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$ showed a lower efficiency for the oxidation of 1-BT, completing the desulfurization of oil after 6 h.

Both composites were able to be recycled for three consecutive ODS cycles without significant loss of activity. In addition, the heterogeneity in the most efficient composite, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ was investigated through a leaching test which showed that the oil desulfurization stopped after the removal of the solid from the

system. This result confirms that the catalyst $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ is in fact heterogeneous.

After the application of the composites in several ODS cycles, their stabilities were investigated by various techniques previously used in the characterization and confirmed the previously used characterization techniques allowing to confirm by the apparent absence of decomposition, remaining the active species $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ immobilized in both composites.

The work developed, present a new system of ODS, silica-based composite, combining the most advantageous properties of homogeneous and heterogeneous catalysts, especially the easy separation of the catalyst from the reaction, the preservation of catalytic efficiency, as well as the possibility of reuse for several consecutive cycles of the process.

Keywords: polyoxometalates, silica, catalysis, oxidation, oxidative desulfurization systems.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	x
Índice	xiii
Índice de figuras	xvii
Índice de tabelas	xxiv
Lista de abreviaturas e símbolos	xxvii

Capítulo

I) Introdução	1
1.1) Polioxometalatos	3
1.1.1) Isopolianiões e heteropolianiões	4
1.1.2) Anião de Keggin	5
1.1.3) Aniões de Keggin lacunares	6
1.1.4) Polioxometalatos contendo lantanídeos	7
1.1.4.1) Polioxometalatos mono-substituídos por lantanídeo	8
1.1.4.2) Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	8
1.1.4.3) Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$	9
1.1.4.4) Luminescência dos polioxometalatos contendo európio	9
1.1.5) Síntese dos EuPOMs	10
1.2) Materiais compósitos e suas aplicações	12
1.2.1) Suportes de sílica mesoporosos com funcionalização <i>post-grafting</i> ...	13
1.2.2) Nanopartículas de sílica com núcleo orgânica/inorgânica	15
1.3) Catálise oxidativa de compostos organossulfurados e processos de dessulfurização em óleos modelo	17
1.3.1) A catálise e os catalisadores	20
1.3.2) Os polioxometalatos enquanto catalisadores	21
1.3.3) O peróxido de hidrogénio enquanto oxidante	22
1.3.4) Mecanismos de reações de oxidação	23
1.4) Referências	25

2)	Caraterização dos EuPOMs e dos materiais compósitos	31
2.1)	Caraterização dos európio(III)-polioxometalatos (EuPOMs)	33
2.1.1)	Espectroscopia de ultravioleta-visível	33
2.1.2)	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em refletância total atenuada	34
2.1.3)	Ressonância magnética nuclear	38
2.1.4)	Espectroscopia de energia dispersiva	39
2.1.5)	Espectrometria de massa	40
2.1.6)	Termogravimetria	41
2.1.7)	Estudos óticos sobre a luminescência	43
2.2)	Caraterização dos materiais	44
2.2.1)	Espectroscopia de FTIR	44
2.2.2)	Difração de raios-X de pós	49
2.2.3)	Análise elementar	50
2.2.4)	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP)	51
2.2.5)	SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS	51
2.2.6)	Propriedades de luminescência	57
2.3)	Referências	59
3)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores homogêneos	61
3.1)	Estudo preliminar catalítico dos compostos de enxofre	63
3.2)	Aplicação dos EuPOMs como catalisadores homogêneos em sistemas de ODS	66
3.2.1)	Extração inicial	69
3.2.1.1)	CH ₃ CN enquanto solvente de extração	69
3.2.1.2)	Mistura de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄] enquanto solvente de extração	71
3.2.1.3)	BMIM[BF ₄] enquanto solvente de extração	72
3.2.1.4)	O efeito dos EuPOMs e dos solventes de extração	72
3.2.2)	Passo catalítico	73
3.2.2.1)	Sistema ODS óleo/CH ₃ CN	73
3.2.2.2)	Sistema ODS óleo/(CH ₃ CN/BMIM[BF ₄])	74
3.2.2.3)	Sistema ODS óleo/BMIM[BF ₄]	77
3.2.3)	Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores	

	homogêneos	77
3.3)	Referências	80
4)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores heterogêneos	81
4.1)	Determinação da massa de catalisador heterogêneo por ICP	83
4.2)	Aplicação no sistema de ODS	84
4.2.1)	Aplicação no primeiro ciclo catalítico	84
4.2.1.1)	Extração inicial	84
4.2.1.2)	Passo catalítico	85
4.2.2)	Reciclagem dos catalisadores heterogêneos	88
4.2.2.1)	Extração inicial	89
4.2.2.2)	Passo catalítico	91
4.2.3)	Teste de lixiviação	92
4.3)	Estabilidade dos catalisadores heterogêneos	93
4.3.1)	Espectroscopia de FTIR	93
4.3.2)	SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS	95
4.4)	Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores heterogêneos	99
4.5)	Referências	101
5)	Parte experimental	103
5.1)	Sínteses dos polioxometalatos	105
5.1.1)	Síntese do $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	106
5.1.2)	Síntese do $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	106
5.1.3)	Síntese do $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	107
5.1.4)	Síntese do $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	107
5.1.5)	Preparação do $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	108
5.2)	Síntese dos materiais compósitos	108
5.2.1)	Preparação do compósito $Eu(PW_{11})_2@apt\text{esSBA-15}$	109
5.2.1.1)	Funcionalização do SBA-15 pelo método <i>post-grafting</i>	109
5.2.1.2)	Imobilização do $Eu(PW_{11})_2$ no suporte sólido $apt\text{esSBA-15}$	109
5.2.2)	Preparação das nanopartículas de sílica $Eu(PW_{11})_2\text{-apt\text{es}@SiO}_2$	110
5.3)	Aplicação catalítica em oxidação	111
5.3.1)	Curvas de calibração	111

5.3.2)	Reações de oxidação dos compostos organossulfurados catalisada por $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$	111
5.4)	Aplicação em sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS)	112
5.4.1)	Catálise homogénea	112
5.4.2)	Catálise heterogénea	112
5.4.2.1)	Reciclagem dos catalisadores heterogéneos	113
5.4.2.2)	Teste de lixiviação para o sistema ODS catalisado por $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$	114
5.5)	Referências	115
Considerações finais		116
Anexos		119
1)	Técnicas de caracterização e instrumentação	121
1.1)	Análise elementar	121
1.2)	Cromatografia gasosa	121
1.3)	Difração de raios-X de pós	122
1.4)	Espectrometria de massa	122
1.5)	Espectroscopia de ultravioleta-visível	123
1.6)	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente	123
1.7)	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	123
1.8)	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	124
1.9)	Estudos óticos de luminescência	124
1.10)	Microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento elementar de EDS	124
1.11)	Termogravimetria	125
2)	Caraterização dos polioxometalatos	125
3)	Estudos em sistemas catalíticos	127
3.1)	Curvas de calibração para as reações catalíticas	127
3.2)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores homogéneos	130
3.3)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores heterogéneos	132

Índice de figuras

Figura 1.1 – Formas de partilha entre duas unidades octaédricas MO_6 num POM (a) por vértice, (b) aresta ou (c) face	3
Figura 1.2 - Representação do anião de Keggin com as várias denominações para os diferentes oxigénios	4
Figura 1.3 – Exemplos de estruturas de polioxometalato com um heteroátomo primário, a estrutura de Keggin (à esquerda) e de um isopolioxometalato, a estrutura de Lindqvist (à direita)	4
Figura 1.4 – Estrutura do anião de Keggin em que se destaca um grupo M_3O_{13} (azul) e o átomo central X (vermelho)	5
Figura 1.5 – Isómeros geométricos do anião de Keggin: α , β , γ , δ e ϵ	6
Figura 1.6 – Representação poliédrica da estrutura da espécie monolacunar do anião de Keggin	6
Figura 1.7 – Grupos de elementos químicos que integram os lantanídeos na tabela periódica	7
Figura 1.8 – Representação da estrutura do anião silicotungstato mono-substituído com európio, $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{39}]^{5-}$	8
Figura 1.9 – Representação da estrutura do isopolianião $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	9
Figura 1.10 – Representação da estrutura do anião fosfotungstato de európio $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$	9
Figura 1.11 – Número de publicações envolvendo POMs nas últimas duas décadas	12
Figura 1.12 - Estrutura química de a) fonte de sílica tetraetilortossilicato e b) organossilano 3-(aminopropil)triethoxissilano	13
Figura 1.13 – Estrutura química das paredes do SBA-15	14
Figura 1.14 – Estratégia de síntese do composto LnPOM@aptesSBA-15	15
Figura 1.15 – Esquema representativo do SBA-15 funcionalizado com aptes e com o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ imobilizado	15
Figura 1.16 – Síntese das nanopartículas de núcleo híbrido (POM-aptes@SiO_2)	16
Figura 1.17 – Esquema representativo de uma nanopartícula $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{-aptes@SiO}_2$	17
Figura 1.18 – Compostos de enxofre presentes no petróleo	18
Figura 1.19 – Tamanho dos compostos de enxofre refratários presentes nos combustíveis brutos em função da sua reatividade no processo de HDS	19

Figura 1.20 – Diagrama de energia de uma reação não catalisada e de uma reação catalisada	20
Figura 1.21 – Esquema representativo do mecanismo numa reação de oxidação de um composto organossulfurado, na presença de um catalisador com o peróxido de hidrogénio	24
Figura 2.1 - Espectros de UV-visível da solução aquosa dos EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ (1×10^{-5} M), $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$ (5×10^{-5} M) e ainda da solução em acetonitrilo do $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ (1×10^{-5} M)	33
Figura 2.2 – Espectros de FTIR-ATR a) $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ b) $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e c) $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	35
Figura 2.3 – Espectros de FTIR-ATR para $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	37
Figura 2.4 - Espectros de ^{31}P RMN em solução (D_2O) para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ e $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	38
Figura 2.5 - Espectro de EDS do EuPOM $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	39
Figura 2.6 - Espectro de EDS do EuPOM $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	40
Figura 2.7 – Espectros de massa das espécies $Na_5H_3[Eu(Mo_5O_{18})_2]$, $Na_7H[Eu(Mo_5O_{18})_2]$ e $Na_8[Eu(Mo_5O_{18})_2]$	41
Figura 2.8 – Fotografias digitais dos EuPOMs: A) $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ com excitação a 365 nm, B) $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e C) $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ com excitação a 365 e 254 nm, respetivamente	44
Figura 2.9 – Espectros de FTIR para o SBA-15, aptesSBA-15 e $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$	45
Figura 2.10 – Espectro de FTIR de $Eu(PW_{11})_2@aptes@SiO_2$	47
Figura 2.11 – Difrátogramas de raios-X de pós para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, suporte SBA-15, material funcionalizado (aptesSBA-15) e material compósito $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$	50
Figura 2.12 – Imagens de SEM do material compósito $Eu(PW_{11})_2@aptes@SiO_2$.	52
Figura 2.13 - Espectros de EDS das partículas de maior (vermelho) e menor (verde) tamanho do material compósito $Eu(PW_{11})_2@aptes@SiO_2$	53
Figura 2.14 – Mapeamento elementar de EDS do silício (Si), tungsténio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A) do material $Eu(PW_{11})_2@aptes@SiO_2$	54
Figura 2.15 – Imagens de SEM do suporte funcionalizado aptesSBA-15 (A e B) e do material compósito $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$ (C e D)	55

Figura 2.16 - Espectros de EDS (A) do suporte funcionalizado aptesSBA-15 e (B) do material compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptSBA-15}$	56
Figura 2.17 – Mapeamento elementar de EDS do silício (Si), tungsténio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A) do material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptSBA-15}$	57
Figura 2.18 – Fotografias digitais dos materiais preparados: A) $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2@\text{aptSBA-15}$ e B) $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{-aptSBA-15}$ ambas com excitação a 254 nm	58
Figura 3.1 - Valores de conversão para a oxidação de cada um dos substratos (tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT) na presença do catalisador homogéneo $\text{TBA}[\text{PW}_{11}]$, com 2 e 1 mmol de H_2O_2 , ao fim de 6 e 24 horas em acetonitrilo a 70 °C.	64
Figura 3.2 - Imagem fotográfica após a reação de oxidação do DBT catalisada por $\text{TBA}[\text{PW}_{11}]$ a 70 °C em acetonitrilo	66
Figura 3.3 - Esquema representativo do sistema de ODS estudado utilizando-se um dos catalisadores homogéneos sintetizados $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, um solvente de extração e o peróxido de hidrogénio como oxidante	67
Figura 3.4 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70 °C e com 0,8 mmol de H_2O_2	75
Figura 3.5 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogéneo $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70 °C e com 0,8 mmol de H_2O_2	75
Figura 3.6 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogéneo $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70 °C e com 0,8 mmol de H_2O_2	76
Figura 3.7 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogéneo $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70 °C e com 0,8 mmol de H_2O_2	77
Figura 4.1 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptSBA-15}$,	

numa mistura de CH ₃ CH/BMIM[BF ₄] à 70 °C	86
Figura 4.2 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SBA-15, numa mistura de CH ₃ CH/BMIM[BF ₄] à 70 °C	87
Figura 4.3 – Perfil de dessulfurização do 2º (acima) e 3º ciclo (abaixo) conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo Eu(PW ₁₁) ₂ @aptesSBA-15, numa mistura de CH ₃ CH/BMIM[BF ₄] à 70 °C	90
Figura 4.4 – Perfil de dessulfurização do 2º (acima) e 3º ciclo (abaixo) conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SiO ₂ , numa mistura de CH ₃ CH/BMIM[BF ₄] à 70 °C	91
Figura 4.5 – Concentração total de S no óleo modelo com multicomponentes durante a fase catalítica, conciliando o 1º ciclo e o teste de lixiviação, na presença do catalisador heterogêneo Eu(PW ₁₁) ₂ @aptesSBA-15, numa mistura de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄] à 70 °C	92
Figura 4.6 – Espectros de FTIR do compósito Eu(PW ₁₁) ₂ @aptesSBA-15 antes e após a sua utilização catalítica em sistemas de ODS.....	94
Figura 4.7 – Espectros de FTIR do compósito Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SiO ₂ antes e após a sua utilização catalítica em sistemas de ODS	94
Figura 4.8 – Imagens de SEM do material compósito Eu(PW ₁₁) ₂ @aptesSBA-15 após os três ciclos catalíticos em sistemas de ODS	96
Figura 4.9 - Espectros de EDS das partículas que compõem maioritariamente o material Eu(PW ₁₁) ₂ @aptesSBA-15 (esquerda) e das zonas mais claras (direita)	97
Figura 4.10 – Imagens de SEM do material compósito Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SiO ₂ após os três ciclos catalíticos em sistemas de ODS	98
Figura 4.11 - Espectros de EDS das partículas de maior (esquerda) e menor (direita) tamanho do material compósito Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SiO ₂	98
Figura 4.12 – Mapeamento elementar de EDS do silício (Si), tungstênio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A) do material Eu(PW ₁₁) ₂ -aptes@SiO ₂ após aplicação como catalisador em três ciclos consecutivos em ODS	99
Figura A2.1 – Termograma obtido para o polioxometalato	

$K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	126
Figura A2.2 – Termograma obtido para o polioxometalato $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	126
Figura A2.3 – Termograma obtido para o polioxometalato $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	126
Figura A2.4 – Termograma obtido para o polioxometalato $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	127
Figura A2.5 – Termograma obtido para o polioxometalato $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	127
Figura A3.1 – Curva de calibração do tioanisole numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo	128
Figura A3.2 – Curva de calibração do 1-benzotiofeno numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo	128
Figura A3.3 – Curva de calibração do dibenzotiofeno numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo	129
Figura A3.4 – Curva de calibração do 4-metilbenzotiofeno numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo	129
Figura A3.5 – Curva de calibração do 4,6-dimetilbenzotiofeno numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo	129
Figura A3.6 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogéneo $TBA[Eu(PW_{11})_2]$, em CH_3CN a 70 °C	130
Figura A3.7 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogéneo $K[Eu(PW_{11})_2]$, em CH_3CN a 70 °C	134
Figura A3.8 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogéneo $K[SiW_{11}Eu]$, em CH_3CN a 70 °C	131
Figura A3.9 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogéneo $Na[EuW_{10}]$, em CH_3CN a 70 °C	131
Figura A3.10 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogéneo $Na[EuMo_{10}]$, em CH_3CN a 70 °C	132
Figura A3.11 – Perfil de dessulfurização correspondente ao tioanisole conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo	

modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos	132
Figura A3.12 – Perfil de dessulfurização correspondente ao tioanisole conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos	133
Figura A3.13 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 1-BT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos	133
Figura A3.14 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 1-BT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos	134
Figura A3.15 – Perfil de dessulfurização correspondente ao DBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos	134
Figura A3.16 – Perfil de dessulfurização correspondente ao DBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos	135
Figura A3.17 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4-MDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos	135
Figura A3.18 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4-MDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos	136
Figura A3.19 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4,6-DMDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos	136
Figura A3.20 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4,6-DMDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo	

modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos	137
---	-----

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Contra-catiões mais frequentes nos sais de POMs e os respetivos solventes para sua dissolução	11
Tabela 2.1 – Valores dos comprimentos de onda (λ) das bandas de absorção na região do UV (experimentais e apresentados na literatura) para os EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$, e ainda os coeficientes de extinção molar (ϵ)	34
Tabela 2.2 – Bandas de absorção no FTIR-ATR para os EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	36
Tabela 2.3 – Bandas de absorção no infravermelho dos EuPOMs do tipo Lindqvist $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	38
Tabela 2.4 – Massas moleculares do isótopo mais abundante obtidas por simulação e massa molecular observada durante a espectrometria de massa ...	41
Tabela 2.5 - Percentagem de massa perdida determinada por termogravimetria para as moléculas de água e de TBA presentes nos EuPOMs sintetizados	42
Tabela 2.6 – Bandas de absorção no FTIR do SBA-15, aptesSBA-15, $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$	46
Tabela 2.7 – Bandas de absorção no FTIR para o compósito $Eu(PW_{11})_2$ - $aptes@SiO_2$	48
Tabela 2.8 – Quantidade de $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ imobilizado nos compósitos, determinado por ICP	50
Tabela 2.9 - Percentagem elementar de hidrogénio, carbono e azoto e excesso de aptes presentes nos materiais compósitos preparados	51
Tabela 3.1 - Valores de dessulfurização na extração inicial em percentagem da solução contendo o óleo modelo na presença de catalisador homogéneo em CH_3CN , com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C	67
Tabela 3.2 - Valores de dessulfurização na extração inicial em percentagem da solução contendo o óleo modelo na presença de catalisador homogéneo numa mistura de 1:1 de $CH_3CN/BMIM[BF_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C	70
Tabela 3.3 - Valores de dessulfurização total em percentagem da solução contendo o óleo modelo na presença de catalisador homogéneo numa mistura de 1:1 de $CH_3CN/BMIM[BF_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C	74

Tabela 4.1 - Valores de dessulfurização na extração inicial em percentagem da solução contendo o óleo modelo na presença de catalisador heterogéneo numa mistura de 1:1 de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄], com 0,8 mmol de H ₂ O ₂ , a 70 °C	85
Tabela 4.2 - Valores de dessulfurização total durante a fase catalítica ao fim de 4 h, do óleo modelo na presença de catalisador heterogéneo, numa mistura de 1:1 de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄], com 0,8 mmol de H ₂ O ₂ , a 70 °C	87
Tabela 4.3 - Valores de dessulfurização na extração inicial de o óleo modelo na presença de catalisador heterogéneo, numa mistura de 1:1 de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄], com 0,8 mmol de H ₂ O ₂ , a 70 °C, durante o 2º e 3º ciclo catalítico	89
Tabela 4.4 - Valores de dessulfurização total durante a fase catalítica do óleo modelo ao fim de 4 h na presença de cada um catalisador heterogéneo, numa mistura de 1:1 de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄], com 0,8 mmol de H ₂ O ₂ , a 70 °C, durante o 2º e 3º ciclo catalítico	89
Tabela 4.5 – Bandas de absorção no FTIR dos compósitos antes e após a sua utilização em três ciclos consecutivos em sistemas de ODS	95

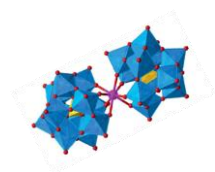
Lista de abreviaturas e símbolos

1-BT	1-benzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzenotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzenotiofeno
A	Área
aptes	3-(aminopropil)triethoxissilano
aptesSBA-15	SBA-15 funcionalizado com APTES
aptes@SiO ₂	SiO ₂ funcionalizado com APTES
ATR	Refletância total atenuada
BMIM[BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
DBT	Dibenzotiofeno
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
Eu(PW ₁₁) ₂	Polioxometalato [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻
EuPOM	Európio(III)-polioxometalato
HDS	Hidrodessulfurização
ICP-OES	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
K[Eu(PW ₁₁) ₂]	K ₁₁ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]·H ₂ O
K[SiW ₁₁ Eu]	K ₅ [SiW ₁₁ Eu(H ₂ O) ₃ O ₃₉]
LMCT	Transferência de carga do ligando para metal
Ln	Lantanídeo
LnPOM	Lantanopolioxometalato
M	Metal
	Heteroátomo secundário
	Unidade molar
MM	Massa molecular
n	Quantidade
Na[EuW ₁₀]	Na ₉ [Eu(W ₅ O ₁₈) ₂]·5H ₂ O
Na[EuMo ₁₀]	Na ₉ [Eu(Mo ₅ O ₁₈) ₂]·5H ₂ O

ODS	Dessulfurização oxidativa
POM	Polioxometalato
POM@aptésSBA-15	SBA-15 funcionalizado com APTES e com POM incorporado
POM-aptés@SiO ₂	SiO ₂ funcionalizado com APTES e com POM incorporado
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBA-15	Sílica mesoporosa hexagonal desenvolvida na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara (<i>Santa Barbara No. 15</i>)
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SiO ₂	Nanoesferas de sílica
u.a.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
TBA	Tetrabutílamónio
TBA[PW ₁₁]	TBA ₄ H ₃ [PW ₁₁ O ₃₉]
TBA[Eu(PW ₁₁) ₂]	TBA ₇ H ₄ [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂]
TEOS	Tetraetilortossilicato
X	Heteroátomo (primário)
ν_{as}	Banda vibracional de elongação assimétrica
ν_s	Banda vibracional de elongação simétrica
δ	Desvio químico
	Banda vibracional de deformação
ϵ	Coeficiente de extinção molar
θ	Ângulo de difração
λ	Comprimento de onda

Capítulo 1)

Introdução



I)	Introdução	1
1.1)	Polioxometalatos	3
1.1.1)	Isopolianiões e heteropolianiões	4
1.1.2)	Anião de Keggin	5
1.1.3)	Aniões de Keggin lacunares	6
1.1.4)	Polioxometalatos contendo lantanídeos	7
1.1.4.1)	Polioxometalatos mono-substituídos por lantanídeo	8
1.1.4.2)	Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$	8
1.1.4.3)	Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$	9
1.1.4.4)	Luminescência dos polioxometalatos contendo európio	9
1.1.5)	Síntese dos EuPOMs	10
1.2)	Materiais compósitos e suas aplicações	12
1.2.1)	Suportes de sílica mesoporosos com funcionalização <i>post-grafting</i> ...	13
1.2.2)	Nanopartículas de sílica com núcleo orgânica/inorgânica	15
1.3)	Catálise oxidativa de compostos organossulfurados e processos de dessulfurização em óleos modelo	17
1.3.1)	A catálise e os catalisadores	20
1.3.2)	Os polioxometalatos enquanto catalisadores	21
1.3.3)	O peróxido de hidrogénio enquanto oxidante	22
1.3.4)	Mecanismos de reações de oxidação	23
1.4)	Referências	25

1.1) Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são agregados metal-oxigénio com estrutura geral $[M_xO_y]^{m-}$ ou $[X_zM_xO_y]^{n-}$, em que $z \leq x$, e normalmente o metal (M) será Mo, W, V, Nb e Ti ou Ta e o heteroátomo (X) pode ser P, As, Ge, Si, B, Co, entre outros. Estes aniões são obtidos a partir da condensação de poliedros MO_x , apresentando frequentemente uma geometria octaédrica; no entanto, também existir em bipirâmide pentagonal ou pirâmide quadrangular.

O primeiro polioxometalato foi descoberto por Berzelius em 1826, quando descreveu a formação de um precipitado amarelo obtido por mistura de molibdato de amónio e ácido fosfórico, que mais tarde foi identificado como sendo o sal de amónio do anião $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ [1]. Os trabalhos de investigação de Pauling e Keggin demonstraram que os grupos MO_x estão ligados entre si por partilha de arestas, vértices de oxigénios e menos frequentemente por faces (figura 1.1) [2-4]. Segundo Pope, nessas estruturas o elemento metálico M está deslocado da posição central do octaedro MO_x em direção aos oxigénios não partilhados, devido à formação da ligação π entre um metal e o átomo de oxigénio terminal [2-5].



Figura 1.1– Formas de partilha entre duas unidades octaédricas MO_6 num POM (a) por vértice, (b) aresta ou (c) face [6].

Os átomos de oxigénio que fazem parte de cada um dos poliedros são diferentes entre si, deste modo existem denominações para os diferentes oxigénios presentes na estrutura do POM, que são (figura 1.2):

- O_a : o átomo de oxigénio que faz ponte entre os elementos X e M;
- O_b : o oxigénio que faz ponte entre dois metais de grupos M_3O_{13} diferentes;
- O_c : o oxigénio que faz a ponte entre dois metais do mesmo grupo M_3O_{13} ;
- O_d : o oxigénio terminal que estabelece a ligação dupla com o metal M [7 e 8].

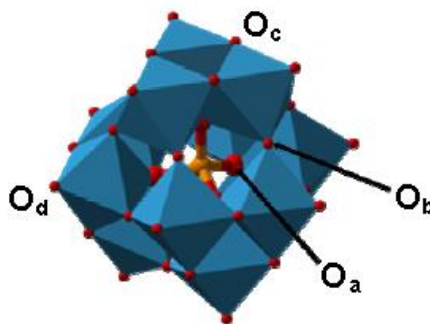


Figura 1.2 - Representação do anião de Keggin com as várias denominações para os diferentes oxigénios.

1.1.1) Isopolianiões e heteropolianiões

Os polioxometalatos são divididos em dois grupos principais que são os isopolianiões e os heteropolianiões, sendo as estruturas de Lindqvist ($[M_6O_{19}]^{n-}$) e de Keggin ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$) (figura 1.3) as mais conhecidas. Os isopolianiões que têm como estrutura geral $[M_xO_y]^{m-}$, são constituídos por dois tipos de elementos que incluem o oxigénio e um metal, não possuindo por isso heteroátomo primário (X) e têm como particularidade uma superfície com átomos de oxigénios com carácter fortemente básico. Geralmente, os isopolianiões são menos estáveis, quando se compara com os heteropolianiões ^[9]. Os heteropolianiões têm como estrutura geral $[X_zM_xO_y]^{n-}$, em que pode haver mais do que um heteroátomo primário; no entanto, a presença deste é imprescindível para manter a estrutura do composto, de modo que não pode ser removido ou substituído sem destruir o polioxoanião. Por outro lado, um heteroátomo secundário (M) pode ser removido da estrutura e formar uma subunidade polioxoaniónica estável. A nível estrutural, os heteropolianiões são estruturas organizadas em unidades discretas devido à forte polarização dos átomos de oxigénios terminais em relação ao interior do heteropolianião (ligação π entre M e O). Deste modo, uma vez que esta ligação se forma, o processo de polimerização não se estende para formar cadeias extensas ^[2].

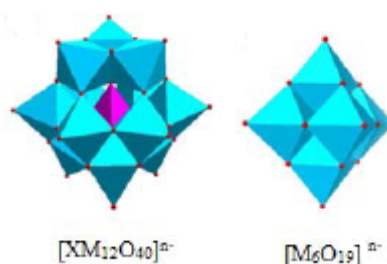


Figura 1.3 – Exemplos de estruturas de polioxometalato com um heteroátomo primário, a estrutura de Keggin (à esquerda) e de um isopolioxometalato, a estrutura de Lindqvist (à direita) ^[9].

Para os investigadores, os heteropolianiões têm despertado grande interesse devido à sua elevada estabilidade, proporcionando aplicações em determinadas áreas como é o caso da catálise, onde se tem utilizado vários aniões do tipo Keggin como catalisadores (figura 1.2) [9]. Esta classe de polioxometalatos apresenta raios iónicos e massas molares consideravelmente elevados (aproximadamente 4 nm e 40000 g mol⁻¹, respetivamente), assim como uma estabilidade térmica elevada [10- 11]. Quando os elementos constituintes fundamentais, como o tungsténio ou o molibdénio estão no seu estado de oxidação mais elevado, ou seja, ambos com o número de oxidação 6+, os heteropolianiões são robustos à degradação oxidativa e funcionam como potenciais armazenadores de eletrões [7, 11- 12].

1.1.2) Anião de Keggin

Um anião de Keggin possui a estrutura $[XM_{12}O_{40}]^{p-}$, em que normalmente $M = Mo^{VI}$, W^{VI} ou V^{V} e $X = P^V$, As^V , Ge^{IV} , Si^{IV} , B^{III} , Fe^{III} , Co^{II} ou $(H_2)^{2+}$. A nível estrutural, este polioxometalato apresenta simetria tetraédrica, em que o grupo central XO_4 encontra-se rodeado por 12 octaedros MO_6 , que partilham arestas e vértices entre si de forma a organizarem-se em quatro grupos de 3 octaedros (M_3O_{13}) (figura 1.4) [2].

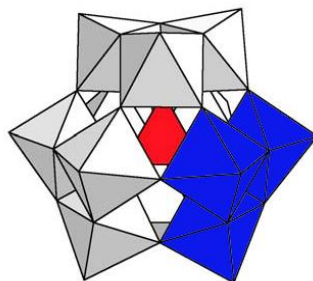


Figura 1.4 – Estrutura do anião de Keggin em que se destaca um grupo M_3O_{13} (azul) e o átomo central X (vermelho) [13].

Os polioxometalatos com estrutura do tipo Keggin são estáveis a temperaturas elevadas (aproximadamente 500 °C), podendo ser sintetizados em grande quantidade, através do uso de reagentes comuns e de baixo custo, tornando-se também por isso um dos POMs mais estudados devido ao seu crescente interesse pela sua vasta área de aplicações [14].

Os aniões de Keggin possuem diferentes isómeros geométricos, em que o mais comum e estudado é o isómero α , que apresenta todos os centros metálicos como equivalentes. Desta forma, os isómeros β , γ , δ e ϵ resultam da rotação de 60° de um, dois, três ou quatro grupos M_3O_{13} do isómero α , respetivamente, como é

apresentado na figura 1.5. Marignac foi o primeiro a preparar e analisar as duas formas isoméricas α e β do heteropolianião $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ [3].

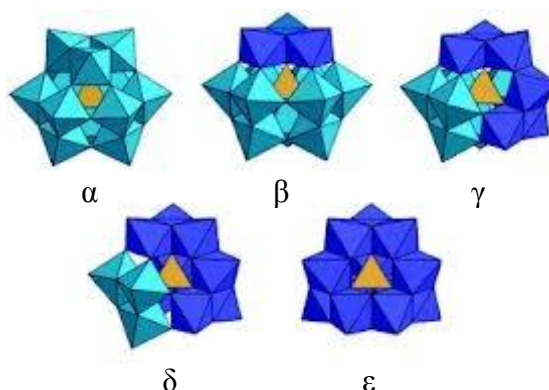


Figura 1.5 – Isômeros geométricos do anião de Keggin: α , β , γ , δ e ϵ .

1.1.3) Aniões de Keggin lacunares

Na estrutura de Keggin pode ocorrer a remoção de um ou mais átomos adenda M, dando origem a estruturas lacunares. Entre essas estruturas, destaca-se o anião de Keggin monolacunar, de estrutura geral $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(p+4)-}$, em consequência da remoção de um grupo MO^{4+} (correspondente ao metal adenda M juntamente com o seu oxigênio terminal), originando uma lacuna com 5 átomos de oxigênio potencialmente coordenantes (figura 1.6). As estruturas lacunares têm como particularidade serem coordenantes, podendo deste modo dar origem a compostos mono-substituídos $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{n-}$ (M' é um metal substituinte) ou compostos em ponte $[\text{M}'(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ (M' é na maior parte das vezes um metal lantanídeo).

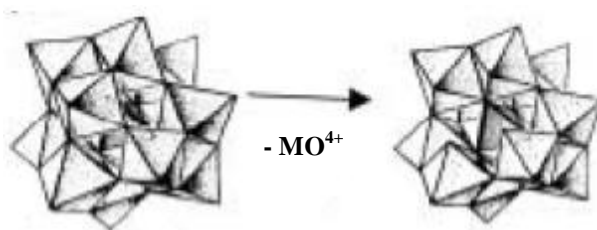


Figura 1.6 – Representação polidédrica da estrutura da espécie monolacunar do anião de Keggin.

1.1.4) Polioxometalatos contendo lantanídeos

Os lantanídeos ou terras raras são um grupo de elementos químicos que fazem parte do período 6 da tabela periódica que se inicia no lantânio (La) até ao elemento lutécio (Lu) (figura 1.7). O número de oxidação mais comum nos iões lantanídeos é +3, apesar que nalguns elementos ocorrem também os números de oxidação +2 e +4.

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A		
1 H Hidrogénio	2 He Hélio											13 Al Alumínio	14 Si Silício	15 P Fósforo	16 S Enxofre	17 Cl Cloro	18 Ar Argônio		
3 Li Lítio	4 Be Berílio	9 Sc Escândio	10 Ti Titânio	21 V Vanádio	22 Cr Cromo	23 Mn Manganês	24 Fe Ferro	25 Co Cobalto	26 Ni Níquel	27 Cu Cobre	28 Zn Zinco	31 Ga Gálio	32 Ge Germânio	33 As Arsênio	34 Se Selênio	35 Br Bromo	36 Kr Criptônio		
11 Na Sódio	12 Mg Magnésio	19 K Potássio	20 Ca Cálcio	39 Y Ítrio	40 Zr Zircônio	41 Nb Níbio	42 Mo Molibdênio	43 Tc Técnetio	44 Ru Rútenio	45 Rh Ródio	46 Pd Paládio	47 Ag Prata	48 Cd Cádmio	49 In Índio	50 Sn Estanho	51 Sb Antimônio	52 Te Telúrio	53 I Iodo	54 Xe Xenônio
37 Rb Rubídio	38 Sr Strôncio	55 La Lantânio	56 Ce Célio	57-71 Série dos Lantanídeos	72 Hf Háfnio	73 Ta Tântalo	74 W Wolfrâmio	75 Re Rênio	76 Os Ósmio	77 Ir Íridio	78 Pt Platina	79 Au Ouro	80 Hg Mercúrio	81 Tl Telúrio	82 Pb Chumbo	83 Bi Bismuto	84 Po Polônio	85 At Astato	86 Rn Radônio
87 Fr Francium	88 Ra Rádio	89-103 Série dos Actínidos	104 Rf Rifório	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Fleróvium	115 Mc Moscóvia	116 Lv Livermório	117 Ts Tenessio	118 Og Oganessio	119-120 Série dos Actínidos	

Série dos Lantanídeos

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Lantânio	Célio	Praseodímio	Néodímio	Praseodímio	Samaritium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium

Série dos Actínidos

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Actínio	Tório	Protactínio	Uránio	Neptúlio	Plutónio	Amélio	Curium	Berkelium	Califórnia	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lrécium

Figura 1.7 – Grupos de elementos químicos que integram os lantanídeos na tabela periódica.

O európio é um dos lantanídeos que mais se tem destacado por várias razões, nomeadamente pelas suas aplicações luminescentes muito promissoras, e mais recentemente, em sistemas catalíticos^[13, 15-17]. Em termos de propriedades atómicas, o európio apresenta um dos maiores raios atómicos e energias de ionização. De uma forma geral, os iões lantanídeos apresentam raios iónicos elevados e coordenam facilmente a uma ou duas unidades de polioxometalatos lacunares, formando compostos mono-substituídos (coordenação apenas a uma unidade) ou compostos de ponte (coordenação com duas unidades lacunares). A ligação Eu-O é considerada covalente, apesar dessa ligação se aproximar do carácter eletroestático pois a distância entre o lantanídeo e o oxigénio é mais longa do que as distâncias típicas presentes nos POMs^[18].

1.1.4.1) Polioxometalatos mono-substituídos por lantanídeo

Nos polioxometalatos do tipo $[XM_{11}Ln(H_2O)_xO_{39}]^{n-}$, existe apenas uma unidade lacunar $[XM_{11}O_{39}]^{(p+4)-}$ que se liga ao ião lantanídeo, por exemplo európio(III), de forma tetradentada, através de quatro átomos de oxigénio situados na lacuna do polianião derivado do tipo Keggin. Numa estrutura monosubstituída, o ião lantanídeo tem mais três ou quatro locais de coordenação que são normalmente ocupadas por moléculas de água. O composto $[\alpha-SiW_{11}Eu(H_2O)_2O_{39}]^{5-}$ tem sido usado em diversas aplicações, dando uso às suas propriedades luminescentes ^[19] e em aplicações em catálise ^[20]. Na figura 1.8 é apresentado o silicotungstato mono-substituído com Eu^{3+} . Atualmente, os isómeros α , β , γ e δ do complexo $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ foram identificados, mas apenas o isómero $[\alpha-SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ demonstrou estabilidade em solução ^[19].

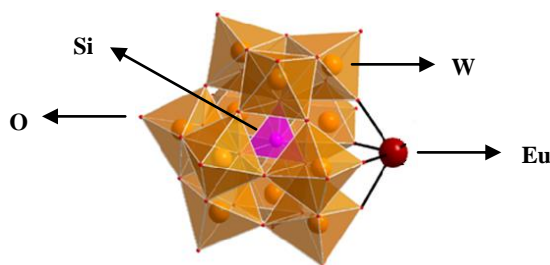


Figura 1.8 – Representação da estrutura do anião silicotungstato mono-substituído com európio, $[\alpha-SiW_{11}Eu(H_2O)_2O_{39}]^{5-}$.

1.1.4.2) Polioxometalatos do tipo $[Eu(M_5O_{18})_2]^{9-}$

Os polioxometalatos do tipo $[Eu(M_5O_{18})_2]^{9-}$, também designados por polioxodecametalato de lantanídeo (Ln), é formado pela coordenação do Ln com duas unidades de isopolianíões $(M_5O_{18})^{6-}$ derivados do tipo Lindqvist (figura 1.9). O elemento lantanídeo está ligado a oito átomos de oxigénios no total, ou seja, quatro átomos de oxigénio de cada unidade $(M_5O_{18})^{6-}$. Desta forma, a geometria local ao redor do lantanídeo é aproximadamente antiprismática quadrada. Dentro da categoria deste tipo de polioxometalato, destacam-se os aniões $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ e $[Eu(Mo_5O_{18})_2]^{9-}$ uma vez que possuem propriedades luminescentes ^[13, 15, 21- 22] e catalíticas ^[23-24] de grande importância.

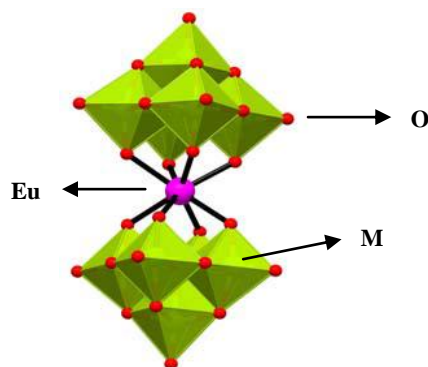


Figura 1.9 – Representação da estrutura do isopolianião $[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ [13].

1.1.4.3) Polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$

Nos polioxometalatos do tipo $[\text{Eu}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$, as duas unidades derivadas do tipo Keggin $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(p+4)-}$ ligam-se ao íon európio(III) de forma tetradentada através de quatro átomos de oxigênio situados na lacuna do POM, resultando numa geometria aproximadamente antiprismática quadrada em redor do lantanídeo. Este complexo tem demonstrado resultados muito promissores na catálise [25-26], em biosensores, agente de contraste e em estudos luminescentes [17, 22], sendo o polianião $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ (figura 1.10) um exemplo de sucesso nessas aplicações.

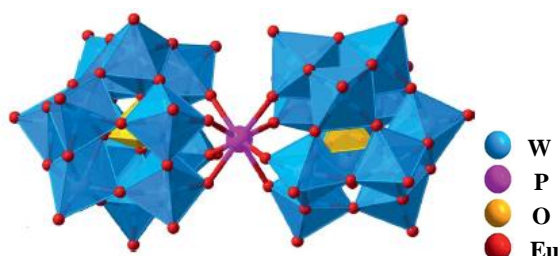


Figura 1.10 – Representação da estrutura do anião fosfotungstato de európio $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ [17].

1.1.4.4) Luminescência dos polioxometalatos contendo európio

A configuração eletrónica do európio é $[\text{Xe}] 4f^7 5d^0 6s^2$. O seu estado de oxidação mais comum corresponde à formação do európio(III) (Eu^{3+}), com a configuração eletrónica $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0 6s^0$, formando-se íões trivalentes pela remoção de dois eletrões da orbital menos energética 6s e pela remoção de um eletrão da orbital mais energética 4f. Normalmente este íon é caracterizado por uma forte luminescência devido às transições intra-configuracionais $f \rightarrow f$, ou seja, as transições que ocorrem

entre as orbitais 4f, e que são responsáveis pela emissão peculiar dos iões trivalentes [13].

A luminescência corresponde ao processo relativo à emissão de radiação eletromagnética na região do visível por algumas espécies iónicas, a partir da absorção de energia. Um dos tipos de luminescência é a fotoluminescência, que consiste na emissão de luz após irradiação com radiação eletromagnética. Os iões lantanídeos possuem um coeficiente de absorvidade molar fraco, sendo por isso necessário intensificar a sua luminescência. Nos complexos de lantanídeo(III), a luminescência pode ser intensificada através de estados de transferência de carga entre o Ln^{3+} e um ligando apropriado, como por exemplo um polioxometalato. No caso dos compostos de POMs contendo lantanídeo (LnPOMs), os estados de transferência de carga resultam da interação entre as orbitais do Ln^{3+} e as orbitais do POM. As transições eletrónicas que ocorrem nos LnPOMs correspondem a transferências de carga permitidas por simetria que ocorrem na zona do ultravioleta, sendo geralmente caracterizadas por serem de elevada energia [13]. Os estudos já realizados demonstram que os polioxometalatos sintetizados neste trabalho emitem na zona do visível através de processos de transferência de carga do ligando para metal (LMCT), sendo estas habitualmente do tipo $\text{O} \rightarrow \text{W}$ ou $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ proveniente das unidades dos derivados de Keggin $\text{XW}_{11}\text{O}_{39}$ ($\text{X} = \text{P}$ ou Si) e de Lindqvist M_5O_{18} ($\text{M} = \text{W}$ ou Mo), respetivamente, e do tipo $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ entre o POM e o Eu^{3+} .

1.1.5) Síntese e caracterização dos POMs

Os polioxometalatos podem ser preparados em solução aquosa ou em solvente orgânico (ou mistura de solventes) contendo os metais que irão incorporar a sua estrutura final [2, 27]. Neste trabalho serão realizadas apenas reações em solução aquosa, que envolvem:

- a acidificação do meio reacional para a síntese dos POMs derivados do tipo Keggin;
- a neutralização do meio reacional para a síntese dos POMs derivados do tipo Lindqvist.

O ajuste do pH pretende diminuir o pH da solução com a finalidade de remover um grupo MO^{4+} (ou seja o metal conjuntamente com o oxigénio terminal), originando uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes.

Os polioxometalatos podem apresentar diferentes coordenações com os iões lantanídeos de acordo com a razão estequiométrica do anião do POM e do catião Ln^{3+} , podendo assim obter-se a estrutura monosubstituída composta por uma unidade de POM, ou a estrutura em ponte formada por duas unidades de POM. Por exemplo, para se preparar o composto mono-substituído $[\text{PW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_x\text{O}_{39}]^{4-}$ e em ponte $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$, foi necessário usar-se a quantidade estequiométrica 1:1 e 1:2 de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}:\text{Eu}^{3+}$, respetivamente [28-30].

Após a síntese da estrutura dos POMs é necessário isolá-los das soluções reacionais, adicionando-se um sal do contra-catião mais apropriado. Geralmente, o isolamento dos POMs é efetuado através da precipitação do polianião com sais de catiões de metais alcalinos (Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+ , etc) ou sais de alquilamónio (mais frequentemente tetrabutilamónio). O contra-catião presente nos sais dos isopolianiões e dos heteropolianiões determina a solubilidade dos sais num determinado solvente. Na tabela seguinte, encontram-se os contra-catiões mais frequentes na estrutura dos sais de POMs, assim como os respetivos solventes que permitem a sua dissolução.

Tabela 1.1 – Contra-catiões mais frequentes nos sais de POMs e os respetivos solventes para sua dissolução [2].

Sal	Solvente
Li^+ , K^+ , Na^+ , Cs^+	H_2O
Tetrabutilamónio	Orgânicos polares
Ácidos (ex.: NH_4^+)	H_2O e solventes orgânicos

O crescimento da química dos POMs deveu-se em grande parte ao desenvolvimento de novos métodos de caraterização como as técnicas espectroscópicas de infravermelho por transformada de Fourier, a ressonância magnética nuclear e difracção de raios-X de cristal único, que permitiram a descoberta e caraterização de novas estruturas, aumentando o interesse por esses compostos, como pode ser observado pelo número crescente de publicações relacionado com POMs nas últimas duas décadas (figura 1.11).

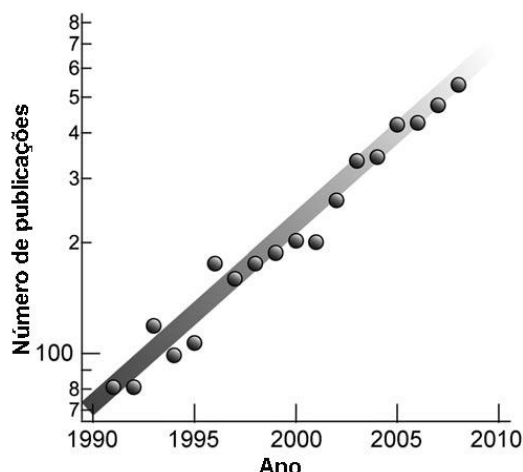


Figura 1.11 – Número de publicações envolvendo POMs nas últimas duas décadas. O eixo das ordenadas encontra-se na escala logarítmica ^[31].

Neste trabalho prepararam-se sais de potássio dos heteropolianióes do tipo Keggin coordenados ao ião lantanídeo európio(III), composto em ponte $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot xH_2O$ (e o seu respetivo sal de tetrabutylamónio) e mono-substituído $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_mO_{39}] \cdot yH_2O$, assim como os sais de sódio dos compostos em ponte do tipo Lindqvist $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot zH_2O$ e $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot nH_2O$.

1.2) Materiais compósitos e suas aplicações

A necessidade de formar novos compósitos baseados em POMs, que permitem o isolamento destes compostos dos meios reacionais, bem como até o aumento da sua estabilidade e desempenho, tem levado ao desenvolvimento de várias metodologias de preparação ^[15, 17, 26, 32-34]. A sílica tem mostrado nos últimos anos ser um suporte ideal para a preparação de vários compósitos permitindo a imobilização de variados POMs ^[15, 17, 33-34]. As propriedades mais importantes da sílica correspondem à elevada estabilidade, principalmente em meio aquoso, são quimicamente inerte, termicamente estável e economicamente viável ^[35-36]. A transparência ótica da sílica torna-a o candidato ideal para preservar as propriedades do LnPOM imobilizado. Além disso, a facilidade de funcionalização da sua superfície faz dela um material versátil para variadas aplicações ^[37]. A superfície da sílica é composta por grupos silanol ($-Si-OH$) que são extremamente reativos, servindo de grupos de saída para introduzir grupos orgânicos ^[16, 38-46] capazes de estabelecer interações eletrostáticas ou covalentes com os polioxometalatos. A funcionalização dos materiais de sílica pode

ser efetuada através de dois métodos diferentes que são a co-condensação e o *post-grafting*. A co-condensação consiste na utilização de precursores de sílica, que envolve uma fonte de sílica geralmente o tetraetilortossilicato (TEOS) e um organossilano geralmente o 3-(aminopropil)triethoxissilano (aptes, Figura 1.12) durante uma reação sol-gel. Na funcionalização *post-grafting* a sílica é preparada previamente e posteriormente a sua superfície é modificada com um organossilano como por exemplo o aptes.

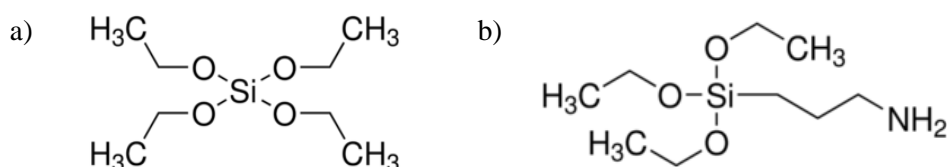


Figura 1.12 - Estrutura química de a) fonte de sílica tetraetilortossilicato (TEOS) e b) organossilano 3-(aminopropil)triethoxissilano (aptes).

Neste trabalho prepararam-se duas sílicas diferentes incorporando aptes como grupo funcional adequado para a imobilização dos LnPOMs.

1.2.1) Suportes de sílica mesoporosos com funcionalização *post-grafting*

Nos inícios dos anos 90, a preparação de sílicas mesoporosas sofreu uma evolução muito grande face à descoberta das grandes potencialidades deste tipo de materiais em diversas áreas como a catálise^[47-48], os processos de separação^[49-50], os processos de absorção e adsorção^[52], os materiais óticos^[52-53], os sensores^[52-53] e os sistemas eletrónicos^[52-53]. Um exemplo de sucesso deste tipo de suportes é o SBA-15 (figura 1.13), desenvolvido pela primeira vez na Universidade da Califórnia em Santa Bárbara (*Santa Barbara n.º 15*) em 1998^[54]. Este material tem sido considerado um bom suporte para preparar catalisadores heterogéneos, uma vez que possui características muito atrativas como:

- a elevada área superficial (cerca de 100-1000 m² g⁻¹);
- o volume e o tamanho bem distribuído e uniforme dos seus poros que varia entre 4 – 30 nm;
- paredes razoavelmente finas;

- e elevada estabilidade térmica.

O SBA-15 é conhecido por ser um dos materiais mesoporosos com maior área superficial. A grande vantagem deste material mesoporoso é a elevada razão área/volume ^[55-57].

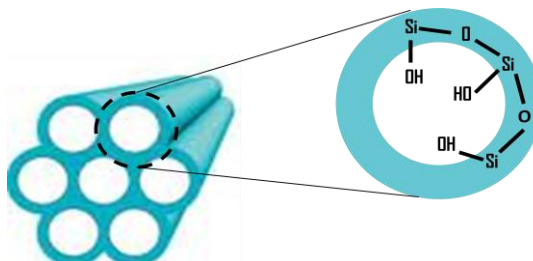


Figura 1.13 – Estrutura química das paredes do SBA-15.

O primeiro SBA-15 mesoporoso foi preparado por Zhao et al. em 1998, através de sucessivas reações de hidrólise em meio ácido com o copolímero tribloco óxido de etileno/óxido de propileno (Pluronic P123) como *template* e TEOS ^[54], em que esta técnica origina uma sílica hexagonal mesoporosa bem ordenada. Em termos de carga, o SBA-15 possui maioritariamente fragmentos neutros ^[58]. Comparativamente com os suportes microporosos, o tamanho de dimensões nanométricas e a estrutura ordenada dos poros oferece maiores oportunidades para incorporar espécies químicas. Normalmente, as espécies inorgânicas que são incorporadas em materiais de estrutura mesoporosa podem ser metais ou óxidos de metais com o objetivo de melhorar uma atividade catalítica específica ^[59].

Neste trabalho de Mestrado, a preparação do SBA-15 e a sua posterior funcionalização com aptes (aptSBA-15), teve como principal objetivo a preparação de um catalisador heterogéneo robusto e ativo, apresentando um LnPOM como centro ativo, designado por LnPOM@aptSBA-15 (figura 1.14). As várias etapas de preparação consistiram:

- 1) Preparação do suporte SBA-15 hexagonal mesoestruturado usando-se como *template* o Pluronic P123 e como fonte de sílica o TEOS, reagindo em meio ácido (solução aquosa de HCl);
- 2) Funcionalização *post-grafting* usando APTES como organossilano;
- 3) Imobilização do LnPOM.

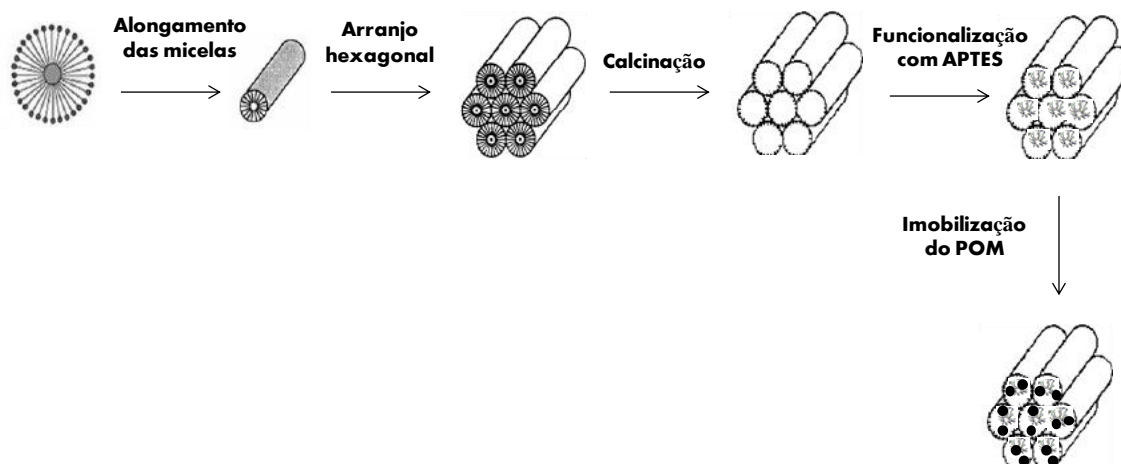


Figura 1.14 – Estratégia de síntese do composto LnPOM@aptesSBA-15.

A imobilização do LnPOM (neste trabalho foi selecionado o composto derivado do anião Keggin em ponte $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$) na sílica mesoporosa hexagonal funcionalizada com aptes provém de uma ligação eletrostática entre o grupo amina do organossilano carregado positivamente e o heteropolianião $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ (Figura 1.15).

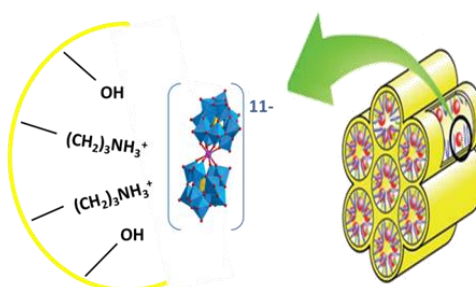


Figura 1.15 – Esquema representativo do SBA-15 funcionalizado com aptes e com o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ imobilizado.

1.2.2) Nanopartículas de sílica com núcleo híbrido orgânico/inorgânico

A maior parte dos estudos desenvolvidos com nanopartículas funcionais de esferas ocas de sílica, foram baseados no método da microemulsão inversa, desenvolvido por Arriagada e Osseo-Asare ^[60-61]. A preparação de nanoesferas de sílica sofreu uma evolução muito grande face à descoberta das grandes potencialidades desses tipos de materiais em diversas áreas como a catálise ^[33], estudos óticos luminescentes que envolvem biosensores ^[15, 37, 63-65], dispositivos elétricos e magnéticos ^[37] e sistemas de libertação de fármacos ^[65-66]. Uma alternativa

à síntese de nanopartículas esféricas pelo método da microemulsão corresponde a um método derivado do método de Stöber, que consiste no uso de um núcleo híbrido com uma ligação funcional orgânica/inorgânica. Comparativamente com o método da microemulsão inversa, espera-se que o método do uso de um núcleo híbrido com uma ligação funcional orgânica/inorgânica proporcione uma melhor dispersão, uma maior uniformidade de tamanho e uma boa estabilidade.

O primeiro passo para a preparação destas nanopartículas com núcleos híbridos corresponde à reação espontânea entre o LnPOM e um organossilano ^[62]. Neste trabalho, foi utilizado como organossilano o aptes e o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ como LnPOM. Já foi estudado que o aptes em contacto com o POM na presença de água reagem para formar o complexo POM-aptos ^[33]. Após a formação de núcleos híbridos, a camada envolvente de sílica começa a formar-se. Alguns grupos etoxisililo ($-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) do aptes são hidrolisados em grupos $-\text{Si}(\text{OH})_3$, seguindo-se a policondensação destes em polisilsesquioxanos de ligações cruzadas. A deposição seletiva da sílica em torno do núcleo híbrido é atribuída à reactividade dos grupos silanol ($-\text{Si}(\text{OH})_3$) na superfície do núcleo. A encapsulação do LnPOM na sílica é concluída após a adição de TEOS, que reage com os restantes grupos etoxi do aptes. Durante o processo de imobilização, a estrutura do LnPOM é protegida pela rede de ligações cruzadas Si-O-Si (figura 1.16) ^[62].

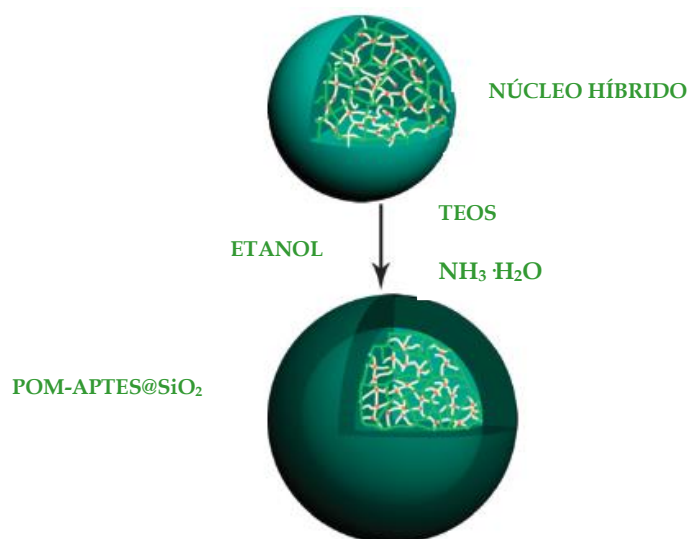


Figura 1.16 – Síntese das nanopartículas de núcleo híbrido (POM-aptos@SiO₂) ^[62].

Neste trabalho, o LnPOM usado foi o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, preparando-se assim nanopartículas $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ (figura 1.17).

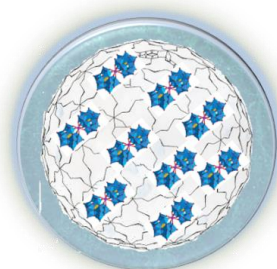


Figura 1.17 – Esquema representativo de uma nanopartícula $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

1.3) Catálise oxidativa de compostos organossulfurados e processos de dessulfurização em óleos modelo

A conceção de novos catalisadores heterogêneos seletivos e facilmente recicláveis sem perda de atividade é crucial para o *design* de eficientes processos catalíticos oxidativos eco-sustentáveis [26, 32-33, 83]. Os polioxometalatos têm demonstrado ser catalisadores oxidativos altamente eficientes, economicamente e ambientalmente viáveis, tanto em processos de investigação como também em processos industriais [26, 32-33, 71, 83].

A combustão de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão) origina vários problemas para o planeta, como por exemplo a formação e libertação de óxidos de enxofre (SO_x) que são responsáveis por grande parte da poluição atmosférica, da destruição da camada de ozono e das chuvas ácidas, sendo por isso importante reduzir as emissões de óxidos de enxofre provocados pelos combustíveis [32, 72-74].

A dessulfurização ou dessulfuração dos hidrocarbonetos é um processo importante usado nas refinarias de petróleo para reduzir o nível de enxofre dos combustíveis, resultando em combustíveis eco-sustentáveis. Segundo os critérios da Química Verde, existe uma emergência para obter combustíveis orgânicos líquidos que sejam inócuos e menos poluentes, que por sua vez passa pelo *design* de novos processos de dessulfurização.

No caso do petróleo, este tem a particularidade de ser composto por uma variedade de compostos de enxofre (figura 1.18), verificando-se em maiores

quantidades os tióis, os (dis)sulfuretos, o tiofeno, o benzotiofeno, o dibenzotiofeno, o naftotiofeno, o benzonaftotiofeno e o fenantrotiofeno ^[75].


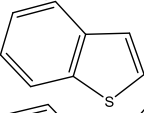
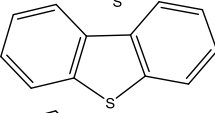
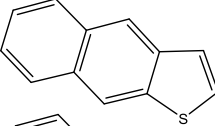
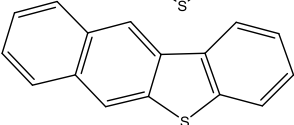
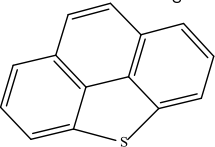
Thiols (mercaptans)	R-S-H
Sulfides	R-S-R
Disulfides	R-S-S-R
Thiophenes	
Benzothiophenes (BTs)	
Dibenzothiophenes (DBTs)	
Naphthothiophenes (NTs)	
Benzonaphthothiophenes (BNTs)	
Phenanthro[4,5-b,c,d]thiophenes (PTs)	

Figura 1.18 – Compostos de enxofre presentes no petróleo.

A hidrodesulfurização (HDS) é o processo convencional atualmente aplicado nas refinarias para produzir combustíveis com baixa quantidade de enxofre ^[32, 75-77]. Este processo remove eficientemente os tióis, os sulfuretos e os dissulfuretos, mas apresenta dificuldades em remover compostos de enxofre como o tiofeno, o 1-benzotiofeno, o dibenzotiofeno (DBT) e derivados do DBT com grupos alquilo substituídos.

A figura 1.19 representa a relação entre o tamanho dos compostos organosulfurados presentes nos combustíveis brutos e as suas reatividades no processo de HDS.

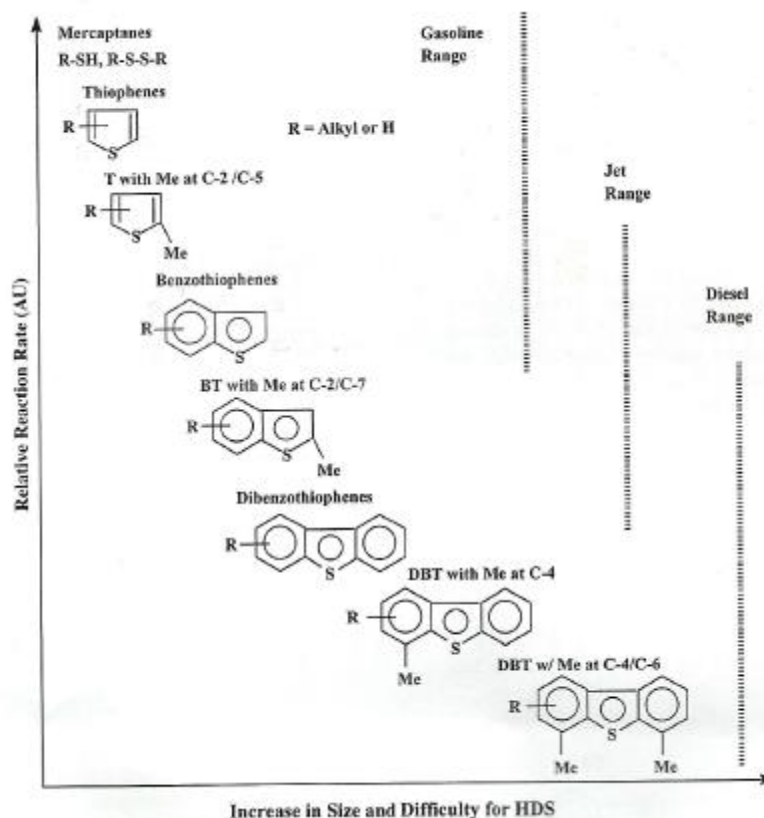


Figura 1.19 – Tamanho dos compostos de enxofre refratários presentes nos combustíveis brutos em função da sua reatividade no processo de HDS ^[76].

Após a década de noventa a preocupação com o ambiente tornou-se maior, e por isso vários países aumentaram e intensificaram as leis para o controlo da poluição do ar. Atualmente, a legislação europeia obriga a que a concentração máxima de compostos de enxofre presentes nos combustíveis seja inferiores a 10 ppm ^[79-81]. No entanto, o atual processo de HDS não tem demonstrado conseguir alcançar esse valor mínimo. Desta forma, nos últimos anos vários processos complementares ao HDS têm sido investigados e otimizados ^[32-33, 76-85]. O processo de dessulfurização oxidativa, também conhecido por ODS, tem revelado ser um processo eficiente e complementar ao HDS para a produção de combustíveis com baixo teor de enxofre, oxidando seletivamente os compostos de enxofre ^[32-33, 86-87]. A grande vantagem deste processo consiste na oxidação dos compostos organossulfurados em moléculas mais polares que podem ser facilmente extraídos dos combustíveis. Para além disso, o processo de dessulfurização oxidativa opera a pressão atmosférica e sob condições sustentáveis sem necessitar de hidrogénio ^[32]. Os processos em sistemas de dessulfurização oxidativa têm revelado uma maior seletividade e desempenho para compostos impedidos estericamente ^[32-33, 79]. A presença de um catalisador eficiente no passo

oxidativo em ODS é extremamente importante para um processo bem sucedido. Sob o ponto de vista industrial, a reciclagem em vários ciclos consecutivos é um fator determinante na eficiência dos processos de ODS, sendo este um fator ainda pouco explorado nos processos de ODS até agora publicados.

1.3.1) A catálise e os catalisadores

O termo catálise foi utilizado pela primeira vez por Berzelius em meados dos anos trinta do séc. XIX ^[89]. A catálise é um fenómeno onde uma quantidade relativamente reduzida de um composto que não faz parte da estequiometria de uma reação, o catalisador, promove a ocorrência de reações químicas sem ser consumido, favorecendo a formação de um produto específico. Os catalisadores têm a função de melhorar a eficiência de uma reação. Em termos cinéticos, são conhecidas as vantagens dos catalisadores, pois permitem acelerar reações termodinamicamente possíveis e proporcionam novas vias de reação com menores valores de energia de ativação do que as reações habituais, mas mantendo a energia de Gibbs da reação (figura 1.20) ^[90].

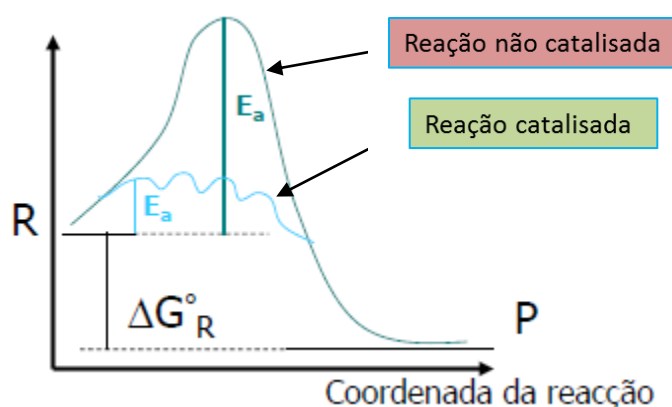


Figura 1.20 – Diagrama de energia de uma reação não catalisada e de uma reação catalisada ^[90].

Um sistema catalítico eco-sustentável consiste num catalisador, de preferência de natureza inorgânica, como os complexos metálicos, que catalisem reações envolvendo reagentes de baixo custo e oxidantes que não prejudicam o ambiente (como por exemplo, o oxigénio molecular ou o peróxido de hidrogénio). Desta forma, para um catalisador ser considerado bom deve possuir as seguintes características:

- ativar seletivamente o oxidante e ser ambientalmente benigno;
- ser estável;

- e ser de reciclagem fácil e quantitativa ^[91].

Os catalisadores homogêneos não têm a capacidade de possuir todas essas características, uma vez que a sua reciclagem é difícil de ocorrer, pois este encontra-se no meio em que ocorre a reação. No entanto, os catalisadores homogêneos têm como vantagens ser muito seletivos e atuar a pressões e temperaturas pouco elevadas ^[92-93].

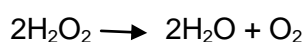
Os catalisadores heterogêneos não se dissolvem no meio reacional e por isso são fáceis de recuperar e consequentemente de serem reciclados. No entanto, os catalisadores heterogêneos têm como desvantagens ser poucos seletivos e atuar a pressões e temperaturas geralmente mais elevadas do que os catalisadores homogêneos ^[92]. Desta forma, o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos que combinam as características mais vantajosas dos catalisadores homogêneos tem vindo a despertar grande interesse por parte dos investigadores na área da Química, sendo um exemplo desses catalisadores os complexos inorgânicos, como os polioxometalatos, imobilizados em suportes sólidos, como a sílica ^[33, 86, 95].

1.3.2) Os polioxometalatos enquanto catalisadores

Os processos catalíticos de oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogénio ou oxigénio molecular como oxidantes, e POMs como catalisadores ativos, têm mostrado grande eficiência e versatilidade para várias reações de interesse industrial ^[32-33, 83, 86, 95]. Entre os vários POMs, os mono-substituídos têm sido mais estudados do que os polianióes em ponte, não havendo muitos exemplos na literatura da sua aplicação como catalisadores ^[24, 26, 32]. Em particular, POMs derivados do tipo Keggin monosubstituídos por metais de transição têm originado um interesse especial como catalisadores para reações de oxidação, devido à sua estabilidade química e térmica ^[12, 26, 32-33, 83, 89, 91, 96-97]. Nos últimos anos, começaram a surgir variados estudos sobre processos de dessulfurização oxidativa usando POMs como catalisadores, que têm demonstrado ser eficientes e atrativos ^[20, 32-33, 83, 96]. Os primeiros estudos demonstraram que o benzotiofeno, o dibenzotiofeno e os seus derivados com substituições alquílicas podem ser facilmente oxidados na presença de peróxido de hidrogénio, quando são catalisado por um POM nas suas respetivas sulfonas ^[96-103]. No entanto nesses estudos o tiofeno mostrou ser mais difícil de oxidar devido à sua reatividade oxidativa ^[24, 94-102].

1.3.3) O peróxido de hidrogénio enquanto agente oxidante

Em ODS, o agente oxidante geralmente usado é o peróxido de hidrogénio, uma vez que é considerado um oxidante eco-sustentável. Como oxidante, o peróxido de hidrogénio possui um alto conteúdo de oxigénio ativo (47%), é um bom agente oxidante tanto em meio ácido como em meio básico, e o seu subproduto é a água ^[91]. No entanto, na presença de alguns complexos metálicos, o peróxido de hidrogénio pode ser instável, pois estes poderão acelerar a sua decomposição em água e oxigénio (equação 1.1) ^[105, 106].



Equação 1.1 – Reação de decomposição do peróxido de hidrogénio.

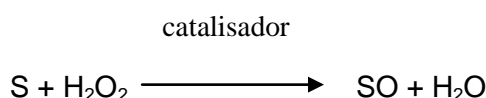
Um fator importante na catálise consiste em que o catalisador envolvido, para ser considerado adequado, deve utilizar o H_2O_2 de uma forma eficiente e não promover a sua decomposição não produtiva. Como agente oxidante, o H_2O_2 reage lentamente com determinados substratos, como alcenos e hidrocarbonetos aromáticos, porque estes substratos não possuem locais nucleofílicos que possam reagir de forma suave com o peróxido de hidrogénio. Deste modo é necessário ativar o seu poder oxidante através da ativação da sua função peróxido, sendo atualmente conhecidos três métodos para aumentar a sua reatividade, que consistem:

- na presença de certos metais de transição como Ti^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} (configurações eletrónicas d^0), Pd^{II} ou Pt^{II} (configurações eletrónicas d^8), em complexos inorgânicos, na mistura contendo H_2O_2 . Desta interação formam-se espécies químicas diferentes, identificadas como complexos com grupo peroxo ou hidropoxo, geralmente com vários tipos de centros cataliticamente ativos que influenciam a atividade catalítica e a seletividade das reações ^[106];
- na doação de oxigénio proveniente do H_2O_2 a metais como Fe^{II} , Ru^{II} e Mn^{II} que formam complexos oxometálicos muito reativos;
- na decomposição do H_2O_2 na presença de metais como $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ou $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$; no entanto, o radical $\cdot\text{OH}$ formado é considerado muito reativo o que pode originar produtos com baixa seletividade ^[9].

Neste trabalho, o método empregue para aumentar a reatividade de H_2O_2 consiste na utilização de LnPOMs contendo W^{VI} ou Mo^{VI} como catalisadores ativos que poderão promover a formação de grupos peroxo ou hidropoxo coordenados ^[104].

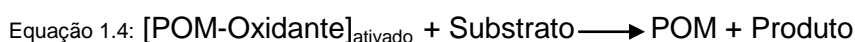
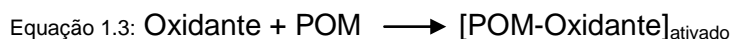
1.3.4) Mecanismos de reações de oxidação

Numa reação de oxidação de um substrato com peróxido de hidrogénio, na presença de um catalisador, ocorre a transferência de oxigénio do agente oxidante para o substrato (S), como mostra a seguinte equação ^[106]:



Equação 1.2 – Reação de oxidação de um substrato com H_2O_2 na presença de um catalisador.

Atualmente, é conhecido o mecanismo pelo qual ocorre a reação de oxidação entre POMs usados como catalisadores, o H_2O_2 como oxidante e o substrato: inicialmente ocorre uma interação entre o oxidante e o POM, formando-se uma espécie intermediária do polianião ativado, designado catalisador ativo intermediário, e por fim ocorre a oxidação do substrato a produto, como demonstram as equações 1.3 e 1.4 ^[105].



A espécie catalítica intermediária apresenta um grupo peroxo formado pela interação do POM com o oxidante. De seguida ocorre a adição de um átomo de oxigénio do grupo peroxo da espécie ativa intermediária ao substrato eletrofílico. No caso dos compostos organossulfurados, forma-se assim sulfóxidos ou sulfonas ^[32-33]. Para haver formação de sulfóxido, a reação de oxidação deve corresponder à transferência de um oxigénio para o substrato, sendo por isso a estequiometria da reação de uma mole de H_2O_2 consumida por cada mole de produto formado. Para haver formação de sulfona, a reação de oxidação deve corresponder à transferência de dois oxigénios para o substrato, sendo por isso a estequiometria da reação de duas moles de H_2O_2 consumida por cada mole de produto formado (figura 1.21). Após a reação de oxidação ter ocorrido, o POM volta à sua forma inicial (figura 1.21).

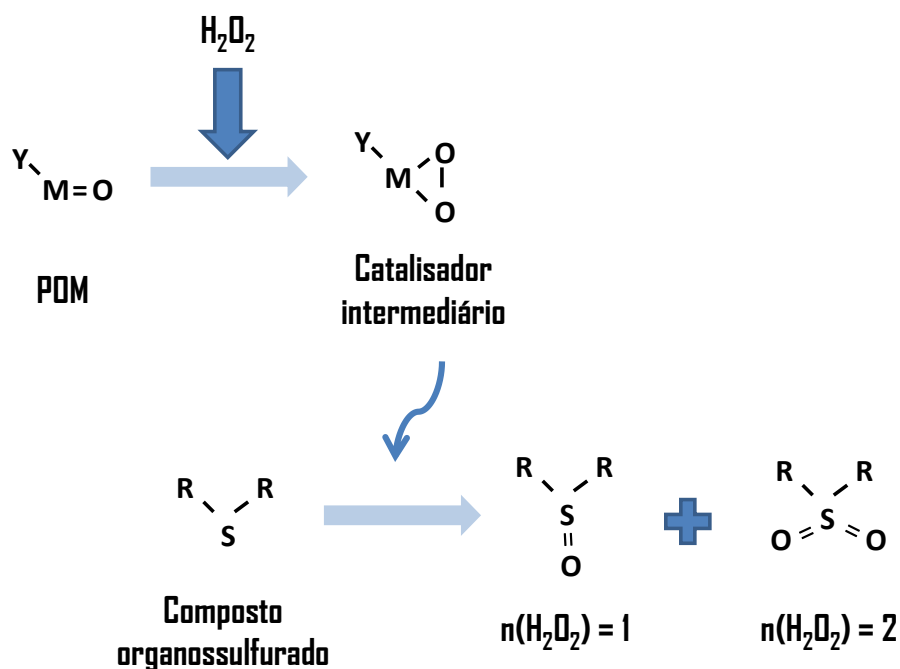


Figura 1.21 – Esquema representativo do mecanismo numa reação de oxidação de um composto organossulfurado, na presença de um POM com o peróxido de hidrogénio.

Segundo os cientistas Hill e Brown, que publicaram os primeiros resultados de catálise oxidativa com POMs mono-substituídos por metais, a presença do metal desempenha um papel importante, uma vez que o mecanismo da reação catalítica depende da natureza do oxidante e do metal, pois a ativação do peróxido de hidrogénio pode ocorrer no metal M^{6+} (preferencialmente) como em simultâneo no metal secundário substituinte, disponibilizando mais do que um centro cataliticamente ativo ^[106].

1.4) Referências

- [1] Berzelius, J.J.; *Annual Review of Physical Chemistry*, **1826**, 82, 4, 369.
- [2] Gamelas, J.; Cavaleiro, A.; Santos, I.; Balula, M. S.; *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **2003**, 90, 45.
- [3] Marignac, C.; *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **1862**, 55, 888.
- [4] Pauling, L.; *Journal of the American Chemical Society*, **1929**, 51, 10, 2868.
- [5] Pope, M.T.; *Inorganic Chemistry*, **1972**, 11, 8, 1973.
- [6] Cavaleiro, A.M.V.; Jesus, J.D.P.; Nogueira, H.I.S.; Ed.: P. Braunstein, L. A. Oro; Raithby, P. R.; **1999**, 1, 444.
- [7] Baker, L. C. W.; Glick, D. C.; *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 3.
- [8] Jeannin, Y. P.; *Chemical Reviews*, **1998**, 98, 359.
- [9] Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L.; *Angewandte Chemie International Edition*, **2010**, 49, 1736.
- [10] Muller, A.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Schmidtman, M.; Beugholt, C.; Kogerler, P.; Lu, C.; *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, 37, 1220.
- [11] Muller, A.; Peters, F.; Hope, M.T.; Gatteschi, D.; *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 98, 239.
- [12] Pope, M. T.; *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, **1983**.
- [13] Granadeiro, C.M.; *Polioxometalatos: dos agregados moleculares à redes e materiais*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2010**.
- [14] Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R.; *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 22, 2072.
- [15] Granadeiro, C.M.; Ferreira, R.A.S.; Soares-Santos, P.C.R.; Carlos, L.D.; Trindade, T.; Nogueira, H.I.S.; *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20, 3313.
- [16] Inagaki, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 9611.
- [17] Neves, C. S.; Granadeiro, C. M.; Cunha-Silva, L.; Ananias, D.; Gago, S.; Feio, G.; Carvalho, P. A.; Eaton, P.; Balula, S. S., Pereira, E.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 16, 2877.
- [18] Qi, W.; Li, H.; Wu, Li.; *Advanced Materials*, **2007**, 19, 1983.
- [19] Mialane, P.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Antic-Fidancev, E.; Aschehoug, P.; Vivien, D.; Sécheresse, F.; *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 6.
- [20] He, S.Y.; Peng, K.; Zhang, D.; Wu, W.T.; Xue, G.L.; Shi, Q.Z.; *Chinese Chemical Letters*, **2004**, 15, 9, 1095.

- [21] Ferreira, R.A.S.; Nobre, S.S.; Granadeiro, C.M.; Nogueira, H.I.S.; Carlos, L.D.; Malta, O.L.; *Journal of Luminescence*, **2006**, 121, 561.
- [22] Sousa, F.L.; Pillinger, M.; Sá Ferreira, R.A.; Granadeiro, C.M.; Cavaleiro, A.M.V.; Rocha, J.; Carlos, L.D.; Trindade, T.; Nogueira, H.I.S.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 4, 726.
- [23] Gao, J.; Zhang, Y.; Jia, G.; Jiang, Z.; Wang, S.; Lu, H.; Song, B.; Li, C.; *Chemical Communications*, **2008**, 332.
- [24] Xu, J.; Zhao, S.; Chen, W.; Wang, M.; Song, Y.-F.; *Chemistry - European Journal*, **2012**, 18, 4775.
- [25] Griffith, W.P.; Morley-Smith, N.; Nogueira, H.I.S.; Shoair, A.G.F.; Suriaatmaja, M.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 607, 146.
- [26] Granadeiro, C.M.; Silva, P.; Saini, V.K.; Almeida Paz, F.A.; Pires, J.; Cunha-Silva, L.; Balula, S.S.; *Catalysis Today*, **2013**, 218, 35.
- [27] Klemperer, W.; *Inorganic Syntheses*, **1990**, 27, 71.
- [28] Zhang, C.; Howell, R.C.; Scotland, K.B.; Perez, F.G.; Todaro, L.; Francesconi, L.C.; *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 7691.
- [29] Griffith, W.P.; Moreea, R.G.H.; Nogueira, H.I.S.; *Polyhedron*, **1996**, 15, 3493.
- [30] Haraguchi, N.; Okaue, Y.; Isobe, T.; Matsuda, Y.; *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33, 1015.
- [31] De-Liang, L.; Ryo, T.; Leroy, C.; *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 10, 1736.
- [32] Ribeiro, S.; Granadeiro, C. M.; Silva, P.; Almeida Paz, F. A.; Biani, L.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 2404.
- [33] Nogueira, L. S.; Ribeiro, S.; Granadeiro, G. M.; Pereira, E.; Feio, G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 9518.
- [34] Balula, S.S.; Santos, I.C.M.S.; Cunha-Silva, L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Cavaleiro, J.A.S.; Castro, B.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Today*, **2013**, 203, 95.
- [35] Guerrero-Martínez, A.; Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L.M.; *Advanced Materials*, **2010**, 22, 1182.
- [36] Nandiyanto, A.B.D; Kim, S.G.; Iskandar, F.; Okuyama, K.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 120, 447.
- [37] Wang, J.; Liu, G.D.; Lin, Y.H; *Small*, **2006**, 2, 10, 1134.
- [38] Melde, B. J.; Holland, B. T.; Blanford, C. F.; Stein, A.; *Chemistry of Materials*, **1999**, 11, 3302.
- [39] Asefa, T.; MacLachlan, M.J.; Coombs, N.; Ozin, G.A.; *Nature*, **1999**, 402,

867.

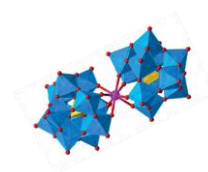
- [40] MacLachlan, M.J.; Asefa, T.; Ozin, G.A.; *Chemistry - European Journal*, **2000**, 6, 2507.
- [41] Clark, J.H.; Macquarrie, D.J.; *Chemical Communications*, **1998**, 853.
- [42] Moller, K.; Bein, T.; *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 2950.
- [43] Wu, C.-G.; Bein, T.; *Science*, **1994**, 264, 175.
- [44] Moller, K.; Bein, T.; Fischer, R.X.; *Chemistry of Materials*, **1998**, 10, 1841.
- [45] Nguyen, T.Q.; Wu, J.J.; Doan, V.; Schwartz, B.J.; Tolbert, S.H.; *Science* **2000**, 288, 652.
- [46] Molenkamp, W.C.; Watanabe, M.; Miyata, H.; Tolbert, S.H.; *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, 126, 4476.
- [47] Corma, A.; *Chemical Reviews*, **1997**, 97, 2373.
- [48] Trong On, D.; Desplantier Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; *Applied Catalysis A*, **2001**, 222, 299.
- [49] Raimondo, M.; Perez, G.; Sinibaldi, M.; De Stefani, A.; Tomlinson, A.A.G.; *Chemical Communications*, **1997**, 1343.
- [50] Martin, T.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Brunel, D.; Fajula, F.; *Chemistry of Materials*, **2004**, 16, 1725.
- [51] Xu, X.; Song, C.; Andrésen, J.M.; Miller, B.G.; Scaroni, A.W.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 62, 29.
- [52] Choi, M.; Kleitz, F.; Liu, D.; Lee, H.Y.; Ahn, W.-S.; Ryoo, R.; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 1924.
- [53] Grieken, R.; Iglesias, J.; Morales, V.; García, R.A.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 131, 321.
- [54] Zhao, D.Y.; Feng, J.L.; Huo, Q.S.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Science*, **1998**, 279, 5350, 548.
- [55] Stevens, W.J.J.; Lebeau, K.; Mertens, M.; van Tendeloo, G.; Cool, P.; Vansant, E.F.; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2006**, 110, 9183.
- [56] Zhang, F.; Yan, Y.; Yang, H.; Meng, Y.; Yu, C.; Tu, B.; Zhao, D.; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2005**, 109, 8723.
- [57] Rahmat, N.; Zuhairi, A.A.; Rahman Mohamed, A.; *American Journal of Applied Sciences*, **2010**, 7, 1579.
- [58] Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Peza-Ledesma, C.L.; Lara-Romero, J.; Alonso-Núñez, G.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E. M.; *Materials*, **2013**, 6, 4139.
- [59] Brunel, D.; Bellocq, N.; Sutra, P.; Cauvel, A.; Laspéras, M.; Moreau, P.; Di Renzo, F.; Galarneau, A.; Fajula, F.; *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 178, 1085.

- [60]: Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J.; *Colloids and Surfaces*, **1990**, 50, 321.
- [61]: Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K.; *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, 211, 2, 210.
- [62] Wang, X.; Cui, T.; Cui, F.; Zhang, Y.; Li, D.; Zhang, Z.; *Chemical Communications*, **2011**, 47, 6329.
- [63] Bumb, A.; Brechbiel, M.W.; Choyke, P.L.; Fugger, L.; Eggeman, A.; Prabhakaran, D.; Hutchinson, J.; Dobson, P.J.; *Nanotechnology*, **2008**, 19, 335.
- [64] Zhang, H.; Xu, Y.; Yang, W.; Li, Q.; *Chemistry of Materials*; **2007**, 19, 5875.
- [65] a) Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S.-Y.; *Advanced Functional Materials*, **2007**, 17, 1225.
- [66] Hu, S.-H.; Chen, S.-Y.; Liu, D.-M.; Hsiao, C.-S.; *Advanced Materials*, **2008**, 20, 2690.
- [67] Hill, C. L.; *J. Mol. Catal., A*, **2007**, 262, 2-6.
- [68] Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S.; *Catalysis Today*, **2010**, 153, 1-68.
- [69] Lo, W.-H.; Yang, H.-Y.; Wei, G.-T.; *Green Chemistry*, **2003**, 5, 639.
- [70] Babich, I. V.; Moulijn, J. A.; *Fuel*, **2003**, 82, 607.
- [71] Song, C.; Tunaga, U.T.; Ma, X.; *Encyclopedia of Chemical Processing, Desulfurization*, **2006**, DOI: 10.1081/E-ECHP-120007732.
- [72] Jiang, Z.; Lü, H.; Zhang, Y.; Li, C.; *Chinese Journal of Catalysis*, **2011**, 32, 707.
- [73] Ishihara, A.; Dumeignil, F.; Lee, J.; Mitsuhashi, K.; Qian, E.W.; Kabe, T.; *Applied Catalysis A*, **2005**, 289, 163.
- [74] Whitehurst, D.D.; Isoda, T.; Mochida, I.; *in Advances in Catalysis*, **1998**, 42, 345.
- [75] Yano, Y.; Sugahara, K.; Choi, K.-H.; Korai, Y.; Mochida, I.; *Fuel*, **2005**, 84, 903.
- [76] Pawelec, B.; Navarro, R.M.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; *Catalysis Science & Technology*, **2011**, 1, 23.
- [77] Guo, B.; Wang, R.; Li, Y.; *Fuel Processing Technology*, **2010**, 91, 1731.
- [78] Gatan, R.; Barger, P.; Gembicki, V.; Cavanna, A.; Molinari, D.; *American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **2004**, 49, 577.
- [79] Ribeiro, S.; Barbosa, A.D.S.; Gomes, A.C.; Pillinger, M.; Goncalves, I.S.; Cunha-Silva L.; Balula, S.S.; *Fuel Processing Technology*, **2013**, 116, 350.
- [80] Chen, Y.; Zhao, S.; Song, Y.-F.; *Applied Catalysis A*, **2013**, 466, 307.
- [81] Liu, Y.; Liu, S.; Liu, S.; Liang, D.; Li, S.; Tang, Q.; Wang, X.; Miao, J.; Shi, Z.; Zheng, Z.; *ChemCatChem*, **2013**, 5, 3086.
- [82] Yan, X.-M.; Mei, P.; Xiong, L.; Gao, L.; Yang Q.; Gong, L.; *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 1985.
- [83] Zhang, G.F.; Wang, R.; Yu, F.L.; Zhao, H.X.; *Chemical Papers*, **2009**, 63, 5, 617.

- [84] Berzelius, J.; Bericht, J.; *Fortschritte Der Physischen Wissenschaften*, Ed.: Tübingen, **1836**, 15.
- [85] Atkins, P.; Overton, T.; *Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, W. H. Freeman & Company, New York, **2010**.
- [86] Simões, M.M.Q.; Conceição, C.M.M.; Gamelas, J.A.F.; Domingues, P.M.D.N.; Caveleiro, A.M.V.; Cavaleiro, J.A.S.; Ferrer-Correia, A.J.V.; Johnstone, R.A.W.; *Journal of Molecular Catalysis*, **1999**, 144, 461.
- [87] Sousa, A.C.E.M.; *Síntese e aplicações catalíticas na funcionalização de alcanos de novos compostos com polioxometalatos e catiões orgânicos*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2010**.
- [88] Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M.; *Coordination Chemistry Reviews*, **1995**, 143, 407.
- [89] Kozhevnikov, I.V.; *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 97, 171.
- [90] Pope, M.T.; Müller, A.; *Angewandte Chemie International Edition*, **1991**, 30, 34.
- [91] Bartholomew, C.H.; Farrauto, R.J.; *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, **2005**, Wiley, New York.
- [92] Abdalla, Z.E.A.; Li, B.; *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200, 113.
- [93] Sousa, J.L.C.; Santos, I.C.M.S.; Simões, M.M.Q.; Cavaleiro, J. A.S.; Nogueira, H.I.S.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Communications*, **2011**, 12, 6, 459.
- [94] Estrada, A.C.; Simões, M.M.Q.; Santos, I.C.M.S.; Graça, M.; Neves, P.M.S.; Cavaleiro, J.A.S.; Cavaleiro, A.M.V.; *ChemCatChem*, **2011**, 3, 4, 771.
- [95] Collins, F.M., Lucy, A.R.; Sharp, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1997**, 117, 397.
- [96] Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z.; *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 219, 267.
- [97] Yazu, K., Furuya, T., Miki, K., & Ukegawa, K.; *Chemistry Letters*, **2003**, 32, 920.
- [98] Li, C.; Jiang, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Wang, S.; Tian, F.; Sun, F.; Sun, X.; Ying, P.; Han, C.; *Chemistry – A European Journal*, **2004**, 10, 2277.
- [99] Zapata, B.; Pedraza, F.; Valenzuela, M.A.; *Catalysis Today*, **2005**, 106, 219.
- [100] García-Gutiérrez, J.L.; Fuentes, G.A.; Hernández-Terán, M.E.; Murrieta, F.; Navarrete, J.; Jiménez-Cruz, F.; *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 305, 15.
- [101] Al-Shahrani, F.; Xiao, T.; Liewellyn, S.A.; Barri S.; Jiang, Z.; Shi, H.; Martinie, G.; Green, M.L.H.; *Applied Catalysis B: Environmental*, **2007**, 73, 311.
- [102] Pope, M.T.; Müller, A.; *Angewandte Chemie International Edition*, **1991**, 30, 34.
- [103] Drago, R.S.; *Coordination Chemistry Reviews*, **1992**, 117, 185.
- [104] Hill, C.L.; *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1992**, Chapt. 8.

- [105] Strukul, G.; *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1992**, Chapt. 1.
- [106] Neumann. R.; K. D. Karlin (Ed.), *Jonh Wiluy & Sors*, **1998**, 47, 317.
- [107] Hill, C.L.; Brown, R.B.; *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 536.

Capítulo 2)
Caraterização dos EuPOMs e dos
materiais compósitos.



2)	Caraterização dos EuPOMs e dos materiais compósitos	31
2.1)	Caraterização dos európio(III)-polioxometalatos (EuPOMs)	33
2.1.1)	Espectroscopia de ultravioleta-visível	33
2.1.2)	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em refletância total atenuada	34
2.1.3)	Ressonância magnética nuclear	38
2.1.4)	Espectroscopia de energia dispersiva	39
2.1.5)	Espectrometria de massa	40
2.1.6)	Termogravimetria	41
2.1.7)	Estudos óticos sobre a luminescência	43
2.2)	Caraterização dos materiais	44
2.2.1)	Espectroscopia de FTIR	44
2.2.2)	Difração de raios-X de pós	49
2.2.3)	Análise elementar	50
2.2.4)	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP)	51
2.2.5)	SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS	51
2.2.6)	Propriedades de luminescência	57
2.3)	Referências	59

Neste capítulo apresenta-se a caraterização dos európio(III)-polioxometalatos (EuPOMs), bem como a caraterização dos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$. Diversas técnicas foram utilizadas para o presente estudo, sendo estas a espectroscopia de ultravioleta-visível, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier por vezes em refletância total atenuada (FTIR e FTIR-ATR), a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{31}P , espectrometria de massa, termogravimetria, difração de raios-X de pós, análise elementar, espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeamento elementar por EDS e propriedades de luminescência.

2.1) Caraterização dos európio(III)-polioxometalatos (EuPOMs)

2.1.1) Espectroscopia de ultravioleta-visível

Na figura 2.1 estão representados os espectros de absorção na zona do ultravioleta (230 – 350 nm) dos POMs preparados neste trabalho que contêm o ião európio(III) na sua estrutura.

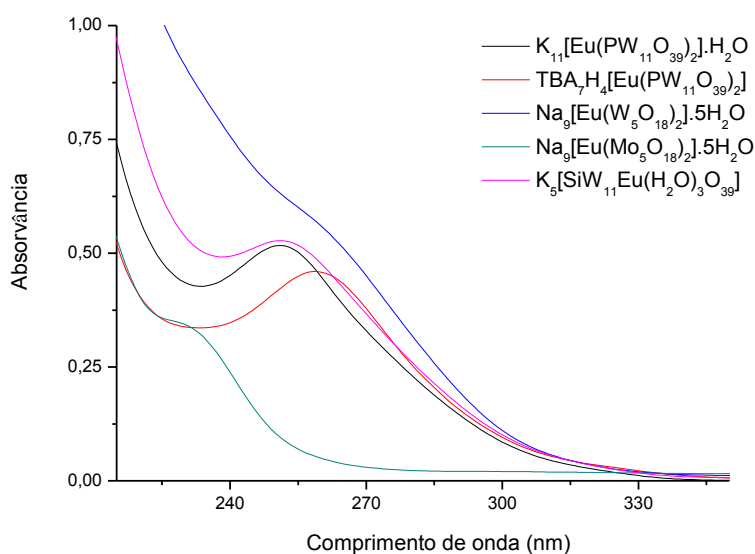


Figura 2.1 - Espectros de UV-visível da solução aquosa dos EuPOMs $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1×10^{-5} M), $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{39}]$ (5×10^{-5} M) e ainda da solução em acetonitrilo do $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ (1×10^{-5} M).

Na tabela 2.1 apresentam-se os valores dos comprimentos de onda dos EuPOMs, bem como os valores de coeficiente de extinção molar.

Tabela 2.1 – Valores dos comprimentos de onda (λ) das bandas de absorção na região do UV (experimentais e apresentados na literatura) para os EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$, $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$, e ainda os coeficientes de extinção molar (ϵ).

POM	λ (nm)		ϵ (cm ⁻¹ mol ⁻¹ dm ³)
	Literatura	Experimental	
$K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	250 ^[1]	251	47273
$TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	250 ^[1]	249	34074
$Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	263 ^[2]	265	10200
$Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	*	225	32727
$K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	*	251	9626

* Não foram encontrados dados na literatura.

Todas as bandas presentes nos espectros eletrónicos na região do ultravioleta são classificadas como sendo de transferência de carga permitida por simetria devido ao seu elevado valor de absortividade molar (superior a 1000 cm⁻¹ mol⁻¹ dm³). Os espectros dos EuPOMs apresentam todos uma banda por volta de 250 nm, com exceção do $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2]$. Segundo a literatura consultada para os sais de K e TBA do polianião $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ e para o $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$, esta banda deverá corresponder à transferência de carga do átomo de oxigénio terminal para o átomo de tungsténio. No espectro do $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, verifica-se uma banda, que corresponde a banda de transferência de carga do átomo de oxigénio para o molibdénio; no entanto, como o espectro de UV-visível desse POM nunca foi publicado, não é possível comparar a banda visualizada com a literatura .

2.1.2) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em refletância total atenuada

Na figura 2.2 estão representados os espectros de FTIR-ATR dos EuPOMs derivados do tipo Keggin no intervalo de 400 a 1200 cm⁻¹. Na tabela 2.2, apresenta-se a atribuição das bandas de FTIR-ATR dos EuPOMs sintetizados.

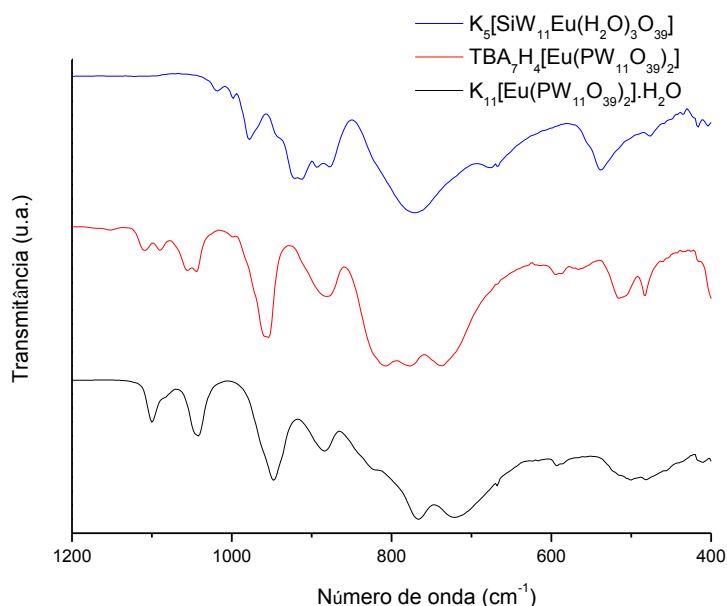


Figura 2.2 – Espectros de FTIR-ATR a) $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ b) $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e c) $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$.

Os espectros de FTIR-ATR dos EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e $K_5[SiW_{11}(H_2O)_3EuO_{39}]$ apresentam um conjunto caraterístico de bandas, onde é possível identificar as vibrações de elongação assimétrica das ligações W-O, P-O e Si-O. Os números de onda experimentais são próximos dos correspondentes encontrados na literatura (tabela 2.2). A banda de elongação assimétrica entre o fósforo e o oxigénio ($\nu_{as}(P-O_a)$), partilhado por três octaedros WO_6 , está situada nos 1042 cm^{-1} para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ e entre 1058 e 1044 cm^{-1} para o seu respetivo sal de TBA. A banda de elongação assimétrica entre o silício e o oxigénio, partilhado por três octaedros WO_6 ($\nu_{as}(Si-O_a)$), está localizada a 922 cm^{-1} .

A banda de elongação assimétrica entre o átomo de tungsténio e o átomo de oxigénio em ponte entre dois tungsténios de grupos W_3O_{13} diferentes ($\nu_{as}(W-O_b)$) está situada a 884 cm^{-1} para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, e a 880 cm^{-1} para o sal de TBA, e entre 912 e 894 cm^{-1} para o $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$. A banda de elongação assimétrica entre o tungsténio e o oxigénio em ponte entre dois metais do mesmo grupo W_3O_{13} ($\nu_{as}(W-O_c)$) é apresentada a 766 cm^{-1} para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, a 778 cm^{-1} para o sal de TBA, e por dois picos situados a 802 e 770 cm^{-1} para o $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$. A banda de elongação assimétrica entre o tungsténio e o oxigénio terminal ($\nu_{as}(W-O_d)$) está situada a 954 cm^{-1} para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, a 954 cm^{-1} para a $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e a 978 cm^{-1} para a $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$.

Tabela 2.2 – Bandas de absorção no FTIR-ATR para os EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ e $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$.

POM	Banda				
	$\nu_{as}(X-O_a)$ / cm^{-1}	$\nu_{as}(W-O_b)$ / cm^{-1}	$\nu_{as}(W-O_c)$ / cm^{-1}	$\nu_{as}(W-O_d)$ / cm^{-1}	
$K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	1100 - 1040	850	800	950	Literatura ^[3]
	1042	884	766	954	Experimental
$TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	1100 - 1040	850	800	950	Literatura ^[3]
	1058-1044	880	778	954	Experimental
$K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	949	891	795	1002	Literatura ^[4]
	922	912 e 894	802 e 770	978	Experimental

Para além das bandas caraterísticas dos EuPOMs, o composto $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ apresenta bandas típicas para o catião tetrabutilamónio, que foram identificadas como sendo a banda de deformação e de alongação entre C-H e a banda de alongação entre C-N localizadas a 1488, 2967 e entre 1090 – 1110 cm^{-1} , respetivamente. Estes valores estão de acordo com os valores encontrados na literatura ^[5, 6 e 7]. Comparando o sal de K e de TBA do heteropolianião $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$, verificam-se desvios para algumas bandas, como é o caso da banda de alongação assimétrica W-O_c e a sub-divisão da banda $\nu_{as}(P-O_a)$. Essas diferenças poderão estar relacionadas com o efeito do catião ^[8].

Na figura 2.3 estão representados os espectros de FTIR-ATR dos isopolianiões do tipo Lindqvist incorporando o catião lantanídeo európio, no intervalo de 600 a 1000 cm^{-1} .

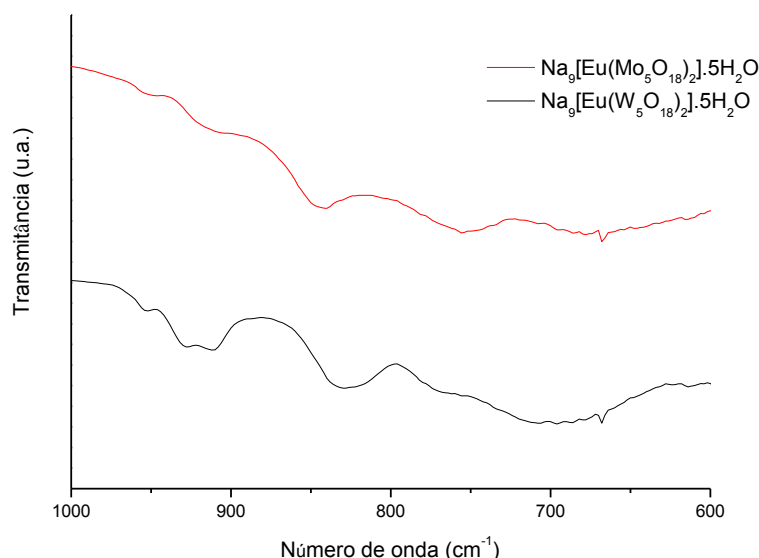


Figura 2.3 – Espectros de FTIR-ATR para $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Os espectros de FTIR-ATR dos EuPOMs $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{X}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Mo}$ e W) apresentam um conjunto caraterístico de bandas onde é possível identificar as vibrações de alongação assimétrica das ligações M-O. Os números de onda experimentais do composto $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ são próximos dos correspondentes encontrados na literatura (tabela 2.3); no entanto, como o espectro de FTIR-ATR do $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nunca foi publicado, não é possível comparar a banda visualizada com a literatura. As bandas de alongação assimétrica entre o tungsténio e o oxigénio partilhado entre octaedros MO_6 ($\nu_{\text{as}}(\text{W-O-W})$) estão situadas entre 884-742 cm^{-1} e a banda de alongação assimétrica entre o tungsténio e o oxigénio terminal ($\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d)$) está situada a 920 cm^{-1} . A banda de alongação assimétrica entre molibdénio e oxigénio partilhado numa aresta ($\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O-Mo})$) está situada entre 884-680 cm^{-1} e a banda $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_d)$ está situada a 920 cm^{-1} . Na tabela 2.3 apresenta-se a atribuição das bandas de IV dos EuPOMs sintetizados do tip Lindqvist.

Tabela 2.3 – Bandas de absorção no FTIR-ATR dos EuPOMs do tipo Lindqvist $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

POM	Banda		
	$\nu_{\text{as}}(\text{M}=\text{O}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{O}-\text{M}) / \text{cm}^{-1}$	
$\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	937	846, 788 e 705	Literatura ^[6]
	920	884, 814, 756 e 742	Experimental
$\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	920	884, 814, 758 e 680	Experimental

2.1.3) Ressonância magnética nuclear

Com o estudo por ressonância magnética nuclear pretende-se determinar o desvio químico característico do elemento fósforo nos EuPOMs $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$. Ambos os espectros de RMN de ^{31}P destes EuPOMs são caracterizados por um singleto (figura 2.4), o que está de acordo com a existência de um único ambiente de fósforo em ambos os sais de K e TBA do polianião $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ e a simetria das duas unidades lacunares em ponte $((\text{PW}_{11}\text{O}_{39})^{7-})$ coordenado pelo ião európio).

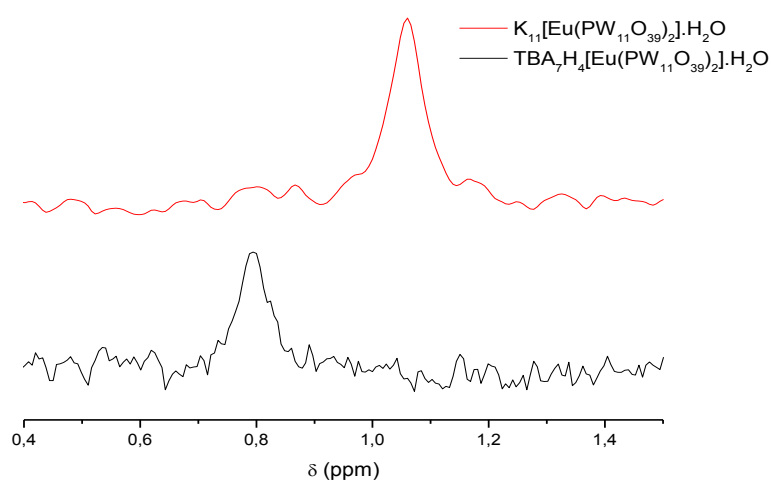


Figura 2.4 - Espectros de ^{31}P RMN em solução (D_2O) para o $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e (CD_3CN) o $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$.

O espectro ^{31}P RMN em solução aquosa do $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ apresenta um sinal a 0,33 ppm, e para o sal $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ a 0,78 ppm.

2.1.4) Espectroscopia de energia dispersiva

Para identificar os elementos presentes nos EuPOMs $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{39}]$ e $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ realizou-se uma análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Os espectros obtidos encontram-se nas figuras 2.5 e 2.6. Através desta análise, foi possível identificar o tungsténio como sendo o elemento mais abundante, e o európio como sendo o elementos menos abundante. Para além desses elementos, foi possível identificar oxigénio nos dois EuPOMs, o heteroátomo silício e o contra-catião potássio no composto $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{39}]$, e o contra-catião sódio no composto $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

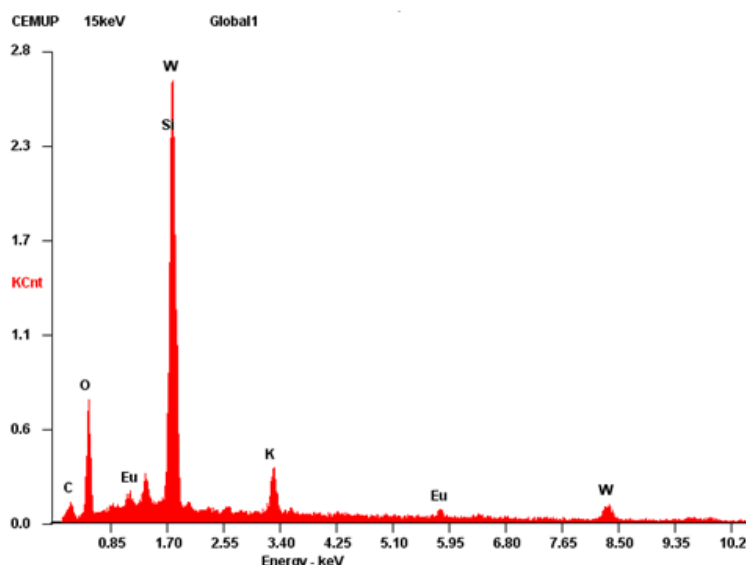


Figura 2.5 - Espectro de EDS do EuPOM $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{39}]$.

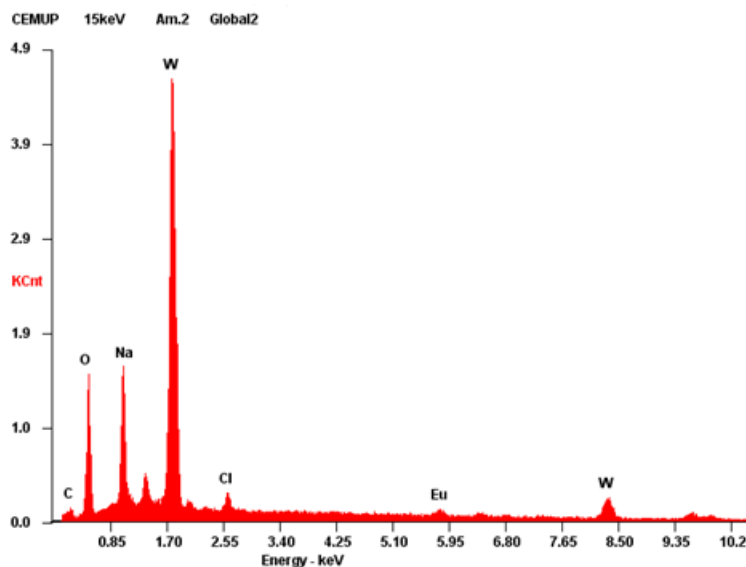


Figura 2.6 - Espectro de EDS do EuPOM $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.1.5) Espectrometria de massa

Pela espectrometria de massa pretende-se identificar o EuPOM $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ através da sua massa molecular associada. No espectro de massa (figura 2.7) obtido observaram-se três picos associados a três massas moleculares de espécies correspondentes a diferentes aductos com o ião sódio. Por comparação entre a massa molecular obtida pela técnica e a massa molecular do isótopo mais abundante obtida por simulação, as espécies identificadas revelaram ser $[\text{Na}_5\text{H}_3\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$, $[\text{Na}_7\text{HEu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$ e $[\text{Na}_8\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$.

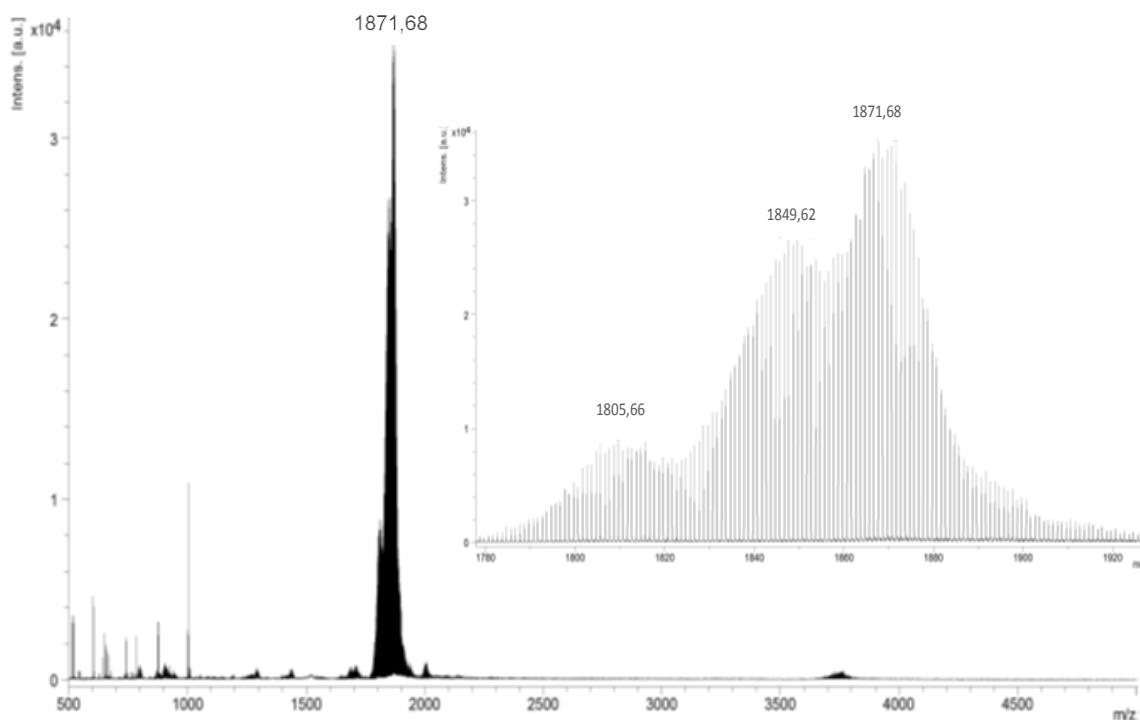


Figura 2.7 – Espectros de massa das espécies $\text{Na}_5\text{H}_3[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$, $\text{Na}_7\text{H}[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$ e $\text{Na}_8[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$

Tabela 2.4 – Massas moleculares (MM) do isótopo mais abundante obtidas por simulação e massa molecular observada durante a espectrometria de massa.

Espécies	MM _{isótopo mais abundante} (m/z)	MM _{observada} (m/z)
$[\text{Na}_5\text{H}_3\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$	1805,78	1805,66
$[\text{Na}_7\text{HEu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$	1849,74	1849,62
$[\text{Na}_8\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2]^-$	1871,72	1871,68

2.1.6) Termogravimetria

Através da técnica de termogravimetria, determinaram-se as moléculas de água de hidratação e/ou de coordenação presentes nos EuPOMs coordenados, bem como as moléculas de tetrabutilamónio associadas ao polianião $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$.

As moléculas de água e os contra-catiões de TBA^+ foram quantificados através das perdas de massa verificadas a partir dos 60 °C até aos 307 °C e dos 226 °C até aos 415 °C, respetivamente. Como a estrutura dos polioxometalatos sofre decomposição normalmente a partir dos 600 °C, a temperatura máxima para realizar os ensaios de termogravimetria foi aproximadamente de 550 °C.

Nos termogramas do composto $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ (figura A2.1 no anexo) e do $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ (figura A2.2 no anexo) é observado um único patamar, indicando que existe apenas uma perda de massa, associada às moléculas de água de hidratação, que varia entre 60 °C – 99 °C para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ e 60 °C – 307 °C para o $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$. O $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ (figura A2.3 no anexo) apresenta duas perdas de massa (entre 61 – 240 °C e 319 – 437 °C), sendo a primeira associada às moléculas de água de hidratação e a segunda deverá estar associada a algum resíduo presente nesse composto. O termograma do $K_5[SiW_{11}(H_2O)_3O_{39}]$ (figura A2.4 no anexo) apresenta também dois patamares (198 – 218 °C e 307 – 433 °C) indicando que existem 3 moléculas de águas de coordenação e uma quantidade significativa de perda de massa (cerca de 22%) que poderá estar associada à degradação deste EuPOM. No caso do $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ (figura A2.5 no anexo) existe apenas uma perda de massa relativa ao contra-catião TBA observada entre 226 e 415 °C.

Comparando as percentagens de perda de H_2O e TBA^+ obtidas pela termogravimetria e calculadas teoricamente a partir da fórmula molecular, verifica-se que a % $H_{2O_{exp}}$ e a % TBA_{exp} estão próximas dos valores calculados (tabela 2.5).

Tabela 2.5 - Percentagem de massa perdida determinada por termogravimetria para as moléculas de água e de TBA presentes nos EuPOMs sintetizados.

Fórmula molecular do composto	m_{perdida} (%)	Nº moléculas	
$K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	0,30	1 (H_2O)	Calculado
	0,24		Experimental
$Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	3,14	5 (H_2O)	Calculado
	3,06		Experimental
$Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	4,12	5 (H_2O)	Calculado
	4,49		Experimental
$K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	1,76	3 (H_2O)	Calculado
	1,58		Experimental
$TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	23,52	7 (TBA^+)	Calculado
	22,30		Experimental

(* - valores calculados pela fórmula molecular)

As formulas moleculares dos EuPOMs preparados são apresentadas na tabela 2.5. O composto $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ apresenta apenas uma molécula de água de

hidratação, enquanto o sal de TBA correspondente apresenta sete moléculas de TBA. O composto mono-substituído $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$ apresenta três moléculas de água de coordenação e ausência de moléculas água de hidratação. Os compostos do tipo Lindqvist possuem ambos cinco moléculas de água de hidratação.

2.1.7) Propriedades óticas sobre a luminescência

Um outro modo de confirmar a presença do lantanídeo európio nos polioxometalatos preparados consistiu na observação de luminescência quando estes compostos estão sujeitos à radiação eletromagnética na zona do ultravioleta.

Para o composto $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ observou-se luminescência com excitação a 365 nm, em que a cor emitida é rosa intenso (figura 2.8 A), indicando a presença do lantanídeo Eu^{3+} no composto. No entanto, quando excitado a 254 nm, não se observou emissão por parte do $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$. Os EuPOMs $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ (figura 2.8 B) e $[Eu(Mo_5O_{18})_2]^{9-}$ (figura 2.8 C), com contra-íão de sódio emitem luz de cor laranja intensa nos dois comprimentos de onda (365 e 254 nm). A observação de emissão pelos EuPOMs preparados à temperatura ambiente, com excitação na zona do UV (254 e 366 nm) indica que existem processos de transferência de carga do ligando para o metal. Estes processos estão associados a transições do tipo $O \rightarrow M$ ($M = W$ e Mo) ou do tipo $O \rightarrow Eu$ entre as unidades de POM e o lantanídeo Eu^{3+} . Por sua vez, o composto $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$ não apresenta emissão com excitação de radiação ultravioleta, o que pode dever-se à coordenação do lantanídeo a moléculas de água. De facto, nesta estrutura mono-substituída o íão Eu^{3+} tem um maior número de locais de coordenação livres do que numa estrutura do tipo em ponte, em que o európio está ligado através de 8 átomos de oxigénio (4 provenientes de cada estrutura de POM). No EuPOM mono-substituído, o Eu^{3+} está coordenado a 4 átomos de oxigénio provenientes da região lacunar do anião $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$, estando os restantes locais de coordenação ocupados com moléculas de água.

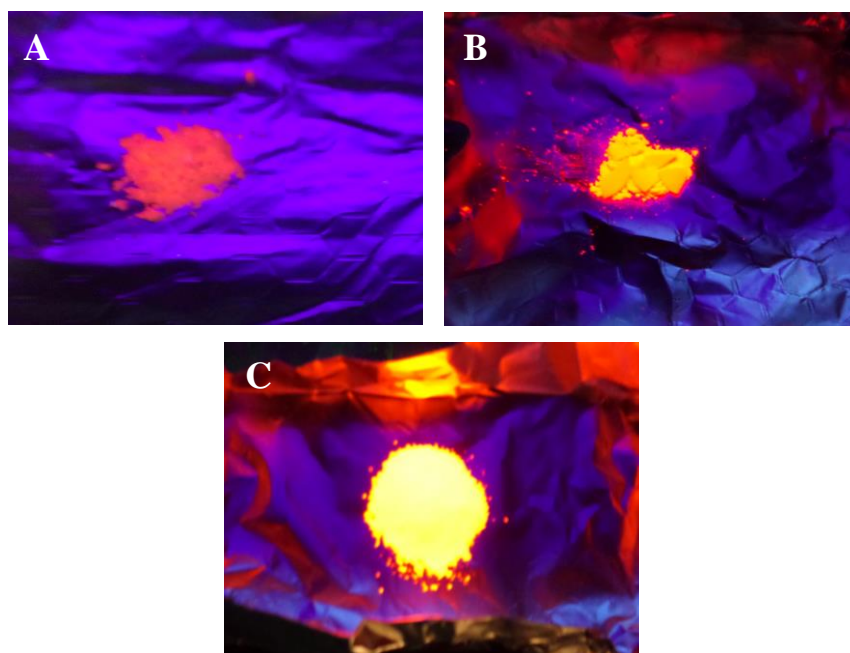


Figura 2.8 – Fotografias digitais dos EuPOMs: A) $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ com excitação a 365 nm, B) $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ e C) $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ com excitação a 365 e 254 nm, respetivamente.

2.2) Caraterização dos materiais

2.2.1) Espectroscopia de FTIR

Nesta secção estão representados os espectros de FTIR no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} do material suporte SBA-15, do mesmo material após funcionalização com o organossilano 3-(aminopropil)triétoxissilano (aptesSBA-15) e do material compósito após imobilização do heteropolianião $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ no suporte funcionalizado aptesSBA-15 ($Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$) e em nanoesferas de sílica ($Eu(PW_{11})_2-aptes@SiO_2$). Pelos espectros obtidos foi possível confirmar a presença do polianião no $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$. Nos espectros de FTIR dos compostos $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$ e $Eu(PW_{11})_2-aptes@SiO_2$, a elevada intensidade das bandas da sílica dificulta a atribuição das bandas do polianião imobilizado.

Na figura 2.9 e na tabela 2.6, estão representados os espectros e os valores dos números de onda das bandas de absorção observadas no SBA-15, no aptesSBA-15 e no $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$, assim como os valores encontrados na literatura para as mesmas bandas.

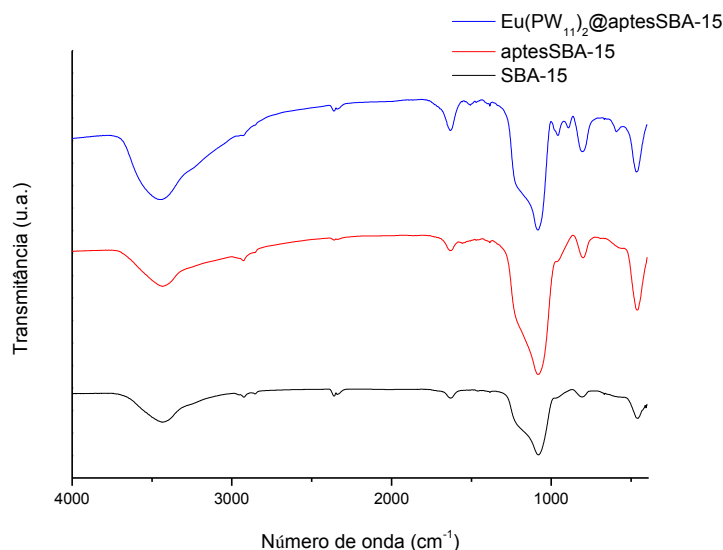


Figura 2.9 – Espectros de FTIR para o SBA-15, aptSBA-15 e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@aptSBA-15$.

Os espectros de FTIR do suporte SBA-15, do material funcionalizado aptSBA-15 e do compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@aptSBA-15$ revelam que as bandas típicas da sílica estão presentes, à exceção da banda de elongação assimétrica da ligação entre o silício e o grupo hidroxilo. A banda de deformação entre o átomo de oxigénio e dois átomos de silício está situada entre 457 e 467 cm^{-1} . A banda de elongação simétrica da ligação entre o silício e o grupo hidroxilo pode ser observada entre 3435 e 3452 cm^{-1} , enquanto que a banda de deformação característica da ligação O-H do grupo hidroxilo encontra-se localizada a 1633 cm^{-1} . A presença da banda de elongação assimétrica entre o carbono e o oxigénio (2925 cm^{-1}) no espectro do suporte SBA-15 poderá revelar vestígios de algum reagente inicial, como o TEOS ou o Pluronic P123. Esta banda continua presente nos espectros do material funcionalizado do compósito, podendo também indicar a presença dos grupos etoxisililo ($-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) do organossilano.

No material aptSBA-15 não foi possível observar as bandas relativas ao grupo amina do aptes; no entanto, no compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@aptSBA-15$ as bandas ν_s (N-H) e δ (C-H) estão situadas a 1506 e 1385 cm^{-1} , respetivamente. No espectro do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@aptSBA-15$ verifica-se que as bandas ν_{as} (P-O_a) e ν_{as} (W-O_c) relativas ao EuPOM não são visíveis devido à presença das bandas de grande intensidade ν_{as} (Si-O-Si) e ν_s (Si-O-Si), que se sobrepõem a 1084 e 806 cm^{-1} , respetivamente. As bandas do EuPOM possíveis de observar são as ν_{as} (W-O_b) e ν_{as} (W-O_d) localizadas a 893 e 998 cm^{-1} , respetivamente. O ligeiro desvio das bandas ν_{as} (W-O_b) e ν_{as} (W-O_d) em relação as mesmas bandas encontradas na literatura (tabela 2.6) pode indicar que existe uma interação do EuPOM com a sílica durante o processo de imobilização.

Desta forma, é possível afirmar que a funcionalização com aptes e a incorporação do $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ foram realizadas com sucesso, sem alterar significativamente as bandas de absorção no espectro FTIR.

Tabela 2.6 – Bandas de absorção no FTIR do SBA-15, aptesSBA-15, $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ @aptesSBA-15.

Banda	SBA-15	aptesSBA-15	$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ @aptesSBA -15	
$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a) / \text{cm}^{-1}$	-	-	1048	Literatura ^[10]
	-	-	*	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b) / \text{cm}^{-1}$	-	-	850	Literatura ^[3]
	-	-	893	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c) / \text{cm}^{-1}$	-	-	800	Literatura ^[3]
	-	-	*	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d) / \text{cm}^{-1}$	-	-	950	Literatura ^[10]
	-	-	998	Experimental
$\nu_s(\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	809	809	809	Literatura ^[11]
	806	800	806	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	1104	1104	1104	Literatura ^[11]
	1080	1084	1084	Experimental
$\delta(\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	470	470	470	Literatura ^[11]
	457	460	467	Experimental
$\nu_s(\text{Si-OH}) / \text{cm}^{-1}$	3454	3454	3454	Literatura ^[6]
	3435	3435	3452	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-OH}) / \text{cm}^{-1}$	971	971	971	Literatura ^[11]
	-	-	-	Experimental
$\delta(\text{H-O}) / \text{cm}^{-1}$	1700	1700	1700	Literatura ^[5]
	1633	1633	1633	Experimental
$\nu_s(\text{N-H}) / \text{cm}^{-1}$	-	1500 -1550	1500 -1550	Literatura ^[12]
	-	-	1506	Experimental
$\delta(\text{N-H}) / \text{cm}^{-1}$	-	1575 – 1600	1500 -1550	Literatura ^[13]
	-	-	-	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	2989	2989	2989	Literatura ^[6]
	2925	2927	2929	Experimental
$\delta(\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	-	1414	1414	Literatura ^[13]
	-	-	1385	Experimental

(* - bandas do EuPOM e da sílica que estão sobrepostas)

Na figura 2.10 e na tabela 2.7, estão representados os espectros e os valores de números de onda das bandas de absorção observadas para o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

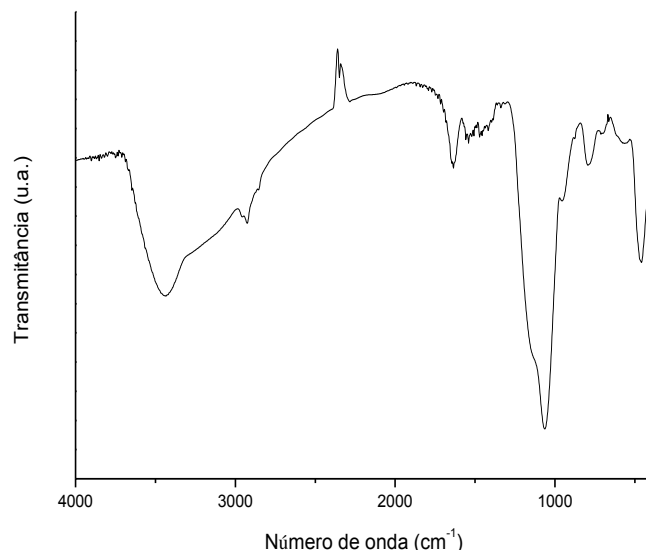


Figura 2.10 – Espectro de FTIR de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

No espectro de FTIR do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ é possível verificar que o material não apresenta as bandas associadas ao EuPOM, devido à sobreposição das bandas da sílica. As bandas ν_{as} (P-O_a), ν_{as} (W-O_b), ν_{as} (W-O_c) e ν_{as} (W-O_d) relativas ao $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ não são visíveis devido à presença das bandas com maior intensidade ν_{as} (Si-O-Si), ν_s (Si-O-Si) e ν_{as} (Si-OH), que se sobrepõem a 1062, 794 e 954 cm^{-1} . A banda de deformação entre um átomo de oxigénio e dois átomos de silício está situada a 459 cm^{-1} . Devido à presença do grupo amina proveniente do aptes presente no suporte funcionalizado, as bandas ν_s (N-H) e δ (N-H) estão situadas a 1522 e 1417 cm^{-1} . Ainda é possível visualizar a banda de deformação característica da ligação C-H do organossilano a 2925 cm^{-1} .

Tabela 2.7 – Bandas de absorção no FTIR para o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

Banda	$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$	
$\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a) / \text{cm}^{-1}$	1048	Literatura ^[10]
	*	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b) / \text{cm}^{-1}$	850	Literatura ^[3]
	*	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c) / \text{cm}^{-1}$	800	Literatura ^[3]
	*	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d) / \text{cm}^{-1}$	978	Literatura ^[10]
	*	Experimental
$\nu_s(\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	798	Literatura ^[10]
	794	Experimental
$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	1044	Literatura ^[10]
	1062	Experimental
$\delta (\text{Si-O-Si}) / \text{cm}^{-1}$	438	Literatura ^[10]
	459	Experimental
$\nu_s (\text{Si-OH}) / \text{cm}^{-1}$	3454	Literatura ^[6]
	3435	Experimental
$\nu_{\text{as}} (\text{Si-OH}) / \text{cm}^{-1}$	944	Literatura ^[10]
	954	Experimental
$\delta (\text{H-O}) / \text{cm}^{-1}$	1700	Literatura ^[5]
	-	Experimental
$\nu_s (\text{N-H}) / \text{cm}^{-1}$	1500 -1550	Literatura ^[12]
	1522	Experimental
$\delta (\text{N-H}) / \text{cm}^{-1}$	1575 – 1600	Literatura ^[13]
	1635	Experimental
$\nu_{\text{as}} (\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	2918	Literatura ^[10]
	2925	Experimental
$\delta (\text{C-H}) / \text{cm}^{-1}$	1414	Literatura ^[13]
	1417	Experimental

(* - bandas do EuPOM e da sílica que estão sobrepostas)

2.2.2) Difração de raios-X de pós

A difração de raios-X de pó é a técnica mais adequada para comparar a estrutura cristalina do suporte SBA-15, do mesmo material após funcionalização aptesSBA-15 e do material compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$. Na figura 2.11 estão representados os difratogramas referentes às amostras SBA-15, aptesSBA-15 e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$, mas também do composto $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado na preparação do compósito.

Pela análise dos difratogramas obtidos e comparando-os com os difratogramas reportados na literatura ^[14 e 15], para materiais de SBA-15 pode-se confirmar que as estruturas cristalinas dos materiais apresentam um padrão mesoestruturado com geometria hexagonal bem ordenada. Nos difratogramas são visíveis três picos característicos do SBA-15, sendo que o primeiro é sempre de maior intensidade e os outros dois de menor intensidade. Segundo a literatura, o pico de maior intensidade é atribuído à reflexão de plano (100) e os picos de menor intensidade às reflexões (110) e (200) ^[14]. O pico de maior intensidade tem um ângulo associado de aproximadamente 0,94 graus, o segundo pico de 1,62 graus e o terceiro pico de 1,87 graus. Comparando os diferentes difratogramas, estes indicam que a estrutura cristalina é mantida nos diferentes materiais, demonstrando-se que a presença dos grupos $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ na superfície não influencia a estrutura cristalina do suporte sólido.

No entanto, no difratograma do compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ é possível observar um deslocamento do pico a 1,87 graus, provavelmente devido à presença do EuPOM. Por outro lado, comparando-se o difratograma do EuPOM e do compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ é possível verificar que não deverá existir EuPOM não imobilizado no compósito, uma vez que nenhum dos picos característicos do POM estão presentes no compósito.

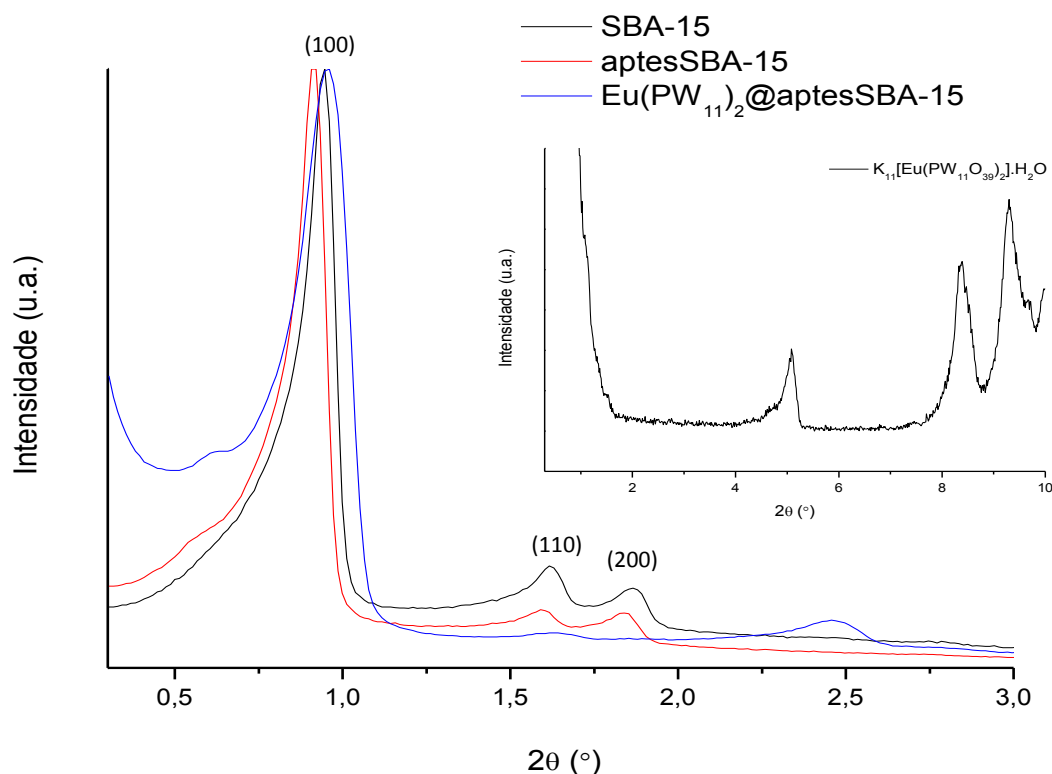


Figura 2.11 – Difractogramas de raios-X de pós para o $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, suporte SBA-15, material funcionalizado (aptesSBA-15) e material compósito $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$.

2.2.3) Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP)

Para determinar a quantidade de EuPOM $K_{11}[Eu(PW_{11})_2] \cdot H_2O$ presente nos compósitos $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$ e $Eu(PW_{11})_2-aptes@SiO_2$, analisou-se por ICP a quantidade do elemento tungstênio presente nestes materiais (tabela 2.8). Os resultados obtidos foram de 0,26 g (1,4 mmol) e 0,17 g (0,9 mmol) em 1 g de material de $Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$ e $Eu(PW_{11})_2-aptes@SiO_2$, respetivamente.

Tabela 2.8 – Quantidade de $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ imobilizado nos compósitos, determinado por ICP.

Material	$m_{EuPOM} / m_{material}$ (g/g)	$n_{EuPOM} / m_{material}$ (mmol/g)
$Eu(PW_{11})_2@aptesSBA-15$	0,2555	1,4
$Eu(PW_{11})_2-aptes@SiO_2$	0,1677	0,9

2.2.4) Análise elementar

Pela análise elementar de hidrogénio, carbono e azoto, quantificou-se a quantidade do grupo funcional presente nos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$, e procedeu-se à determinação da razão de organossilano aptes / EuPOM.

O compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ é composto por 1,7%, 7,1% e 1,8% de H, C e N, respetivamente (tabela 2.9). Com base nestes resultados determinou-se que estão presentes 1,3 mmol de aptes no compósito. Sabendo através da análise por ICP que estão presentes 1,4 mmol de EuPOM no $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, determinou-se que a razão aptes / $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ é de aproximadamente 1. Isto significa que a quantidade de $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ imobilizado é semelhante ao aptes disponível para estabelecer uma interação eletroestática com o polianião.

O compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$ é composto por 2,6%, 7,7% e 2,7% de H, C e N respetivamente. A quantidade determinada de grupo funcional no compósito é 1,9 mmol. Sabendo que existem 0,9 mmol de EuPOM no $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$, a razão molar aptes / $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ é de aproximadamente 2 (tabela 2.9).

Tabela 2.9 - Percentagem elementar de hidrogénio, carbono e azoto e excesso de aptes presentes nos materiais compósitos preparados.

Material	Percentagem elementar (%)			n_{APTES} (mmol)	n_{EuPOM} (mmol)	Razão aptes / $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$
	H	C	N			
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$	1,7	7,1	1,8	1,3	1,4	~1
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$	2,6	7,7	2,7	1,9	0,9	~2

2.2.5) SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS

A morfologia e a composição dos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e do suporte aptesSBA-15 foram estudadas por microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento elementar de EDS.

A figura 2.12 demonstra que foi possível obter para o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$ partículas esféricas de sílica bem definidas e com um elevado grau de homogeneidade quanto à sua forma. As imagens de SEM demonstram que as

partículas esféricas têm um diâmetro que varia entre 260 nm e 2,2 µm. Pela análise de elétrons retrodifundidos, as partículas de maior tamanho possuem uma maior quantidade de európio e tungstênio, uma vez que possuem uma tonalidade de cor mais clara, que é caraterístico de elementos com números atômicos maiores.

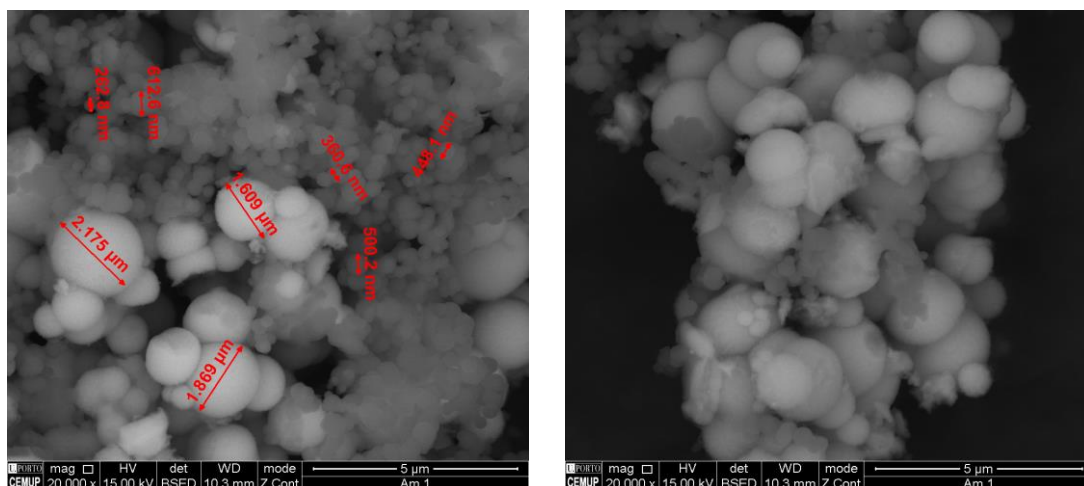


Figura 2.12 – Imagens de SEM do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$.

Na figura 2.13 encontram-se os espectros de energia dispersiva de raios-X obtidos para as partículas de maior e menor tamanho do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$. O tungstênio é um dos elementos mais abundante, estando ligeiramente em maior quantidade nas partículas grandes. Nessas mesmas partículas é também possível verificar que o európio está em maior quantidade. Em ambas as partículas foi identificado o contra-catião potássio em quantidades relativamente iguais. Desta forma, esses elementos comprovam a incorporação do polioxometalato $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ no composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$. O silício e o oxigénio são os elementos em maior quantidade, tal como seria de esperar devido à presença da sílica. As intensidades obtidas para os elementos referidos estão de acordo com as esperadas devido à proporção de cada um deles no material.

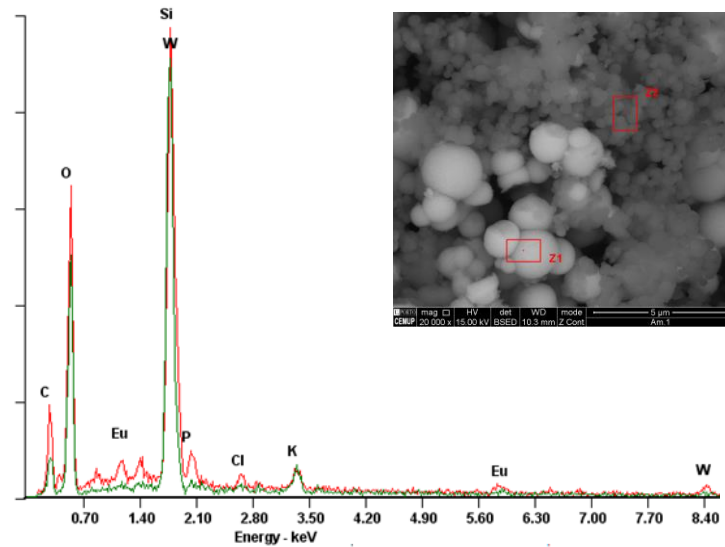


Figura 2.13 - Espectros de EDS das partículas de maior (vermelho, zona 1) e menor (verde, zona 2) tamanho do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$.

As imagens de mapeamento elementar de EDS efetuadas numa região selecionada do material (figura 2.14 A) mostram uma distribuição uniforme e possivelmente uma dispersão homogénea do EuPOM no suporte sólido. Tal como seria de esperar, o sinal referente ao silício foi mais intenso uma vez que a maior parte do material é constituído por esse elemento. Os sinais relativos ao tungsténio, fósforo e európio (figura 2.14 W, P e Eu) reforçam a presença do $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ nas esferas de sílica.

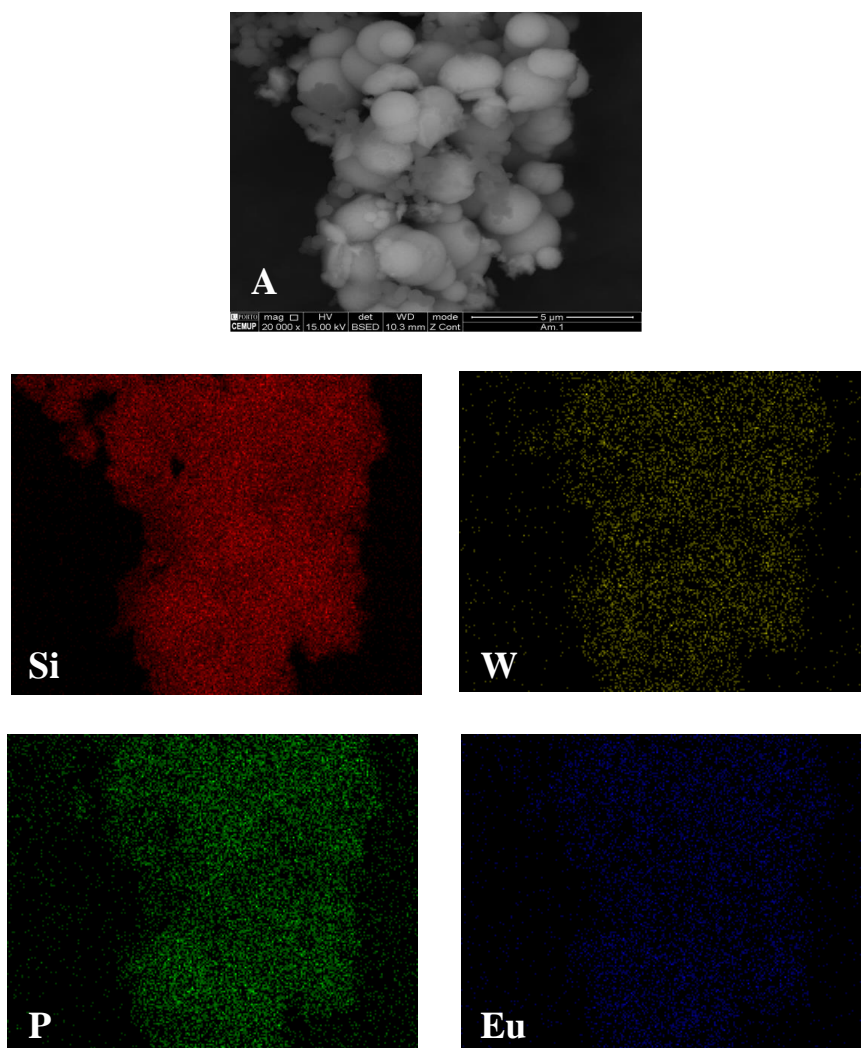


Figura 2.14 – Mapeamento elemental de EDS do silício (Si), tungsténio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A, 5 μ m) do material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

As imagens de SEM do suporte funcionalizado aptesSBA-15 (figuras 2.15 A e B) e do composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ (figuras 2.15 C e D) demonstram que foi possível obter partículas alongadas de sílica bem definidas, com um diâmetro que varia entre 452 - 1233 nm e 504 - 1160 nm respetivamente. No suporte aptesSBA-15 funcionalizado verifica-se que as partículas estão muito bem alinhadas e têm a tendência de orientar-se num determinado sentido. Após a imobilização do EuPOM, este alinhamento mantém-se nalgumas zonas. O SEM demonstra que as partículas têm um elevado grau de homogeneidade quanto à forma e à estrutura do material. No entanto, em certas zonas é possível observar algumas estruturas hexagonais (figura

2.15 C) de pequeno tamanho, sugerindo que as estruturas alongadas formaram-se da aglomeração de estruturas hexagonais mais pequenas.

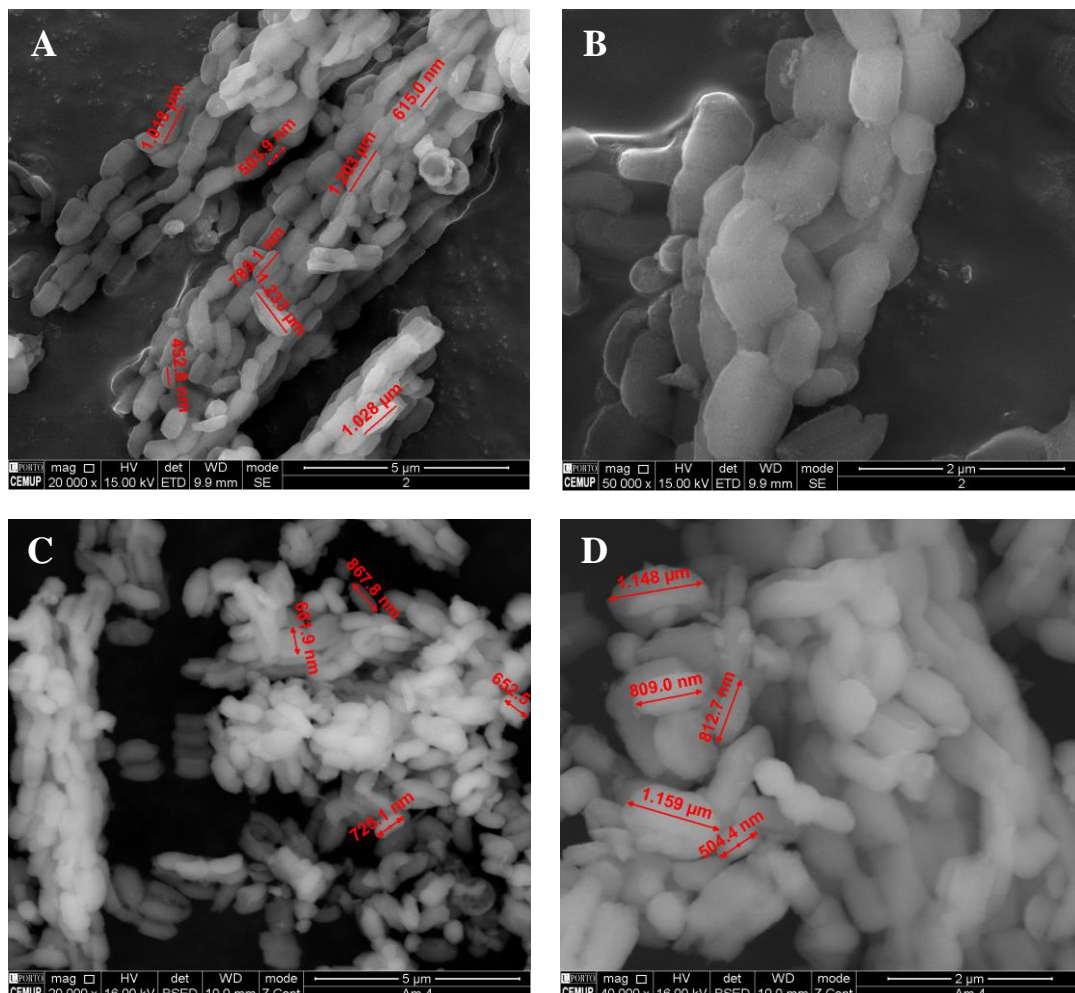


Figura 2.15 – Imagens de SEM do suporte funcionalizado aptesSBA-15 (A e B) e do material compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptSBA-15}$ (C e D).

No espectro de energia dispersiva de raios-X do suporte aptesSBA-15 funcionalizado (figura 2.16 A), o silício e o oxigénio foram os únicos elementos observados. Na figura 3.16 B encontra-se o espectro de energia dispersiva realizada para o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptSBA-15}$, no qual é possível identificar o tungsténio, sendo um dos elementos mais abundante, bem como o fósforo e o európio em menores quantidades, o que comprova a imobilização do $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ no suporte sólido aptesSBA-15. Também foi identificado o contra-catião potássio em quantidade reduzida. A presença do silício e do oxigénio em grandes quantidades está devida ao suporte sólido aptesSBA-15. O tungsténio e o silício são os elementos mais

abundantes, estando ligeiramente em maior quantidade nas partículas maiores. Desta forma, esses elementos comprovam a presença do $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ no suporte funcionalizado aptesSBA-15.

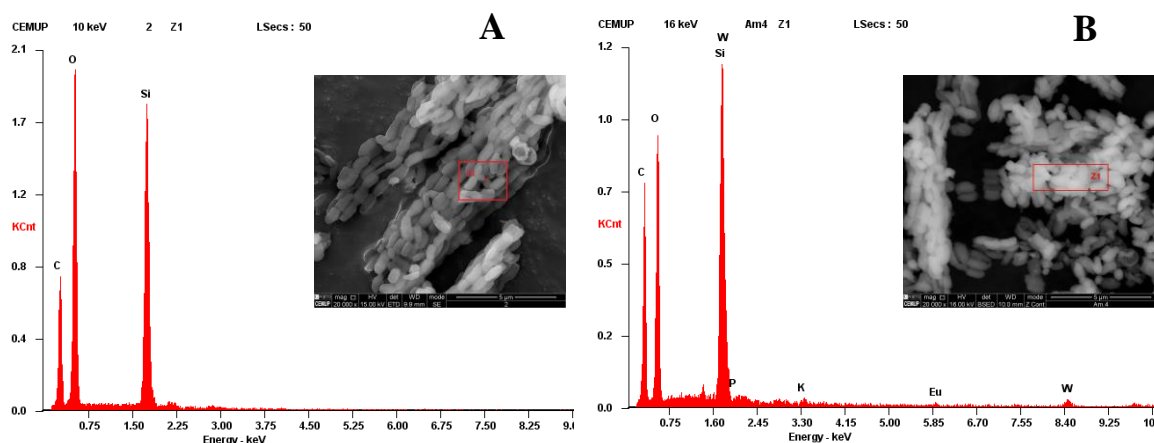


Figura 2.16 - Espectros de EDS (A) do suporte funcionalizado aptesSBA-15 e (B) do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2@apt\text{SBA-15}$.

As imagens de mapeamento elemental de EDS efetuado na região selecionada do material (figura 2.17 A) mostram uma distribuição uniforme e uma dispersão homogénea do EuPOM no suporte sólido como foi verificado pelas imagens de SEM combinado com o espectro de EDS. Os sinais relativos ao tungsténio, fósforo e európio (figura 2.17 W, P e Eu) sugerem a presença do $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ na sílica mesoporosa funcionalizada.

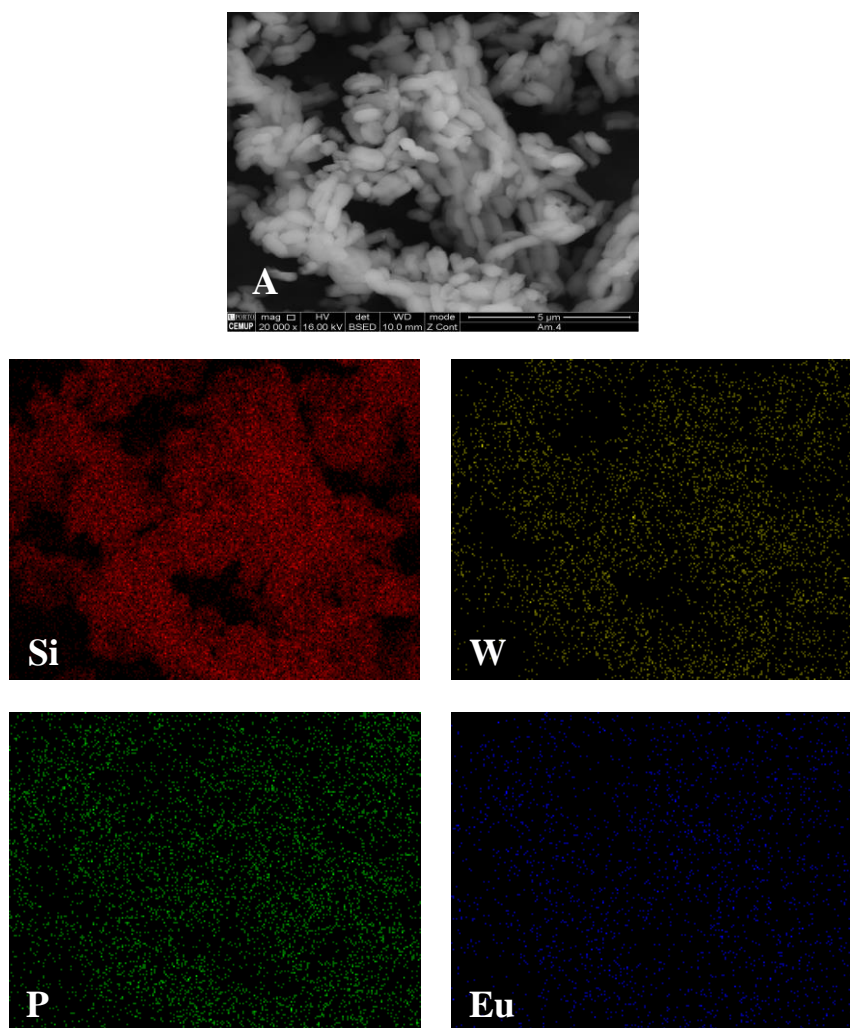


Figura 2.17 – Mapeamento elemental de EDS do silício (Si), tungsténio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A, 5 μm) do material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$.

2.2.6) Propriedades de luminescência

Da mesma forma que os EuPOMs, investigou-se a luminescência dos materiais $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2-\text{aptes}@\text{SiO}_2$ quando estão sujeitos à radiação eletromagnética na zona do UV. Após a incorporação do polianião $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ na matriz de sílica, os materiais emitem uma cor rosa intensa, tal como no sal de potássio do respetivo EuPOM, apenas quando excitado a 254 nm (figura 2.18 A e B). A luminescência observada indica a presença do lantanídeo Eu^{3+} no compósito e não se verifica perda de luminescência após a imobilização. A observação de emissão pelos materiais preparados à temperatura ambiente, com excitação na zona do UV (254 nm) indica que existem processos de transferência de carga do ligando para o metal (LMCT), associados a transições do tipo $\text{O} \rightarrow \text{W}$ ou do tipo $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$.

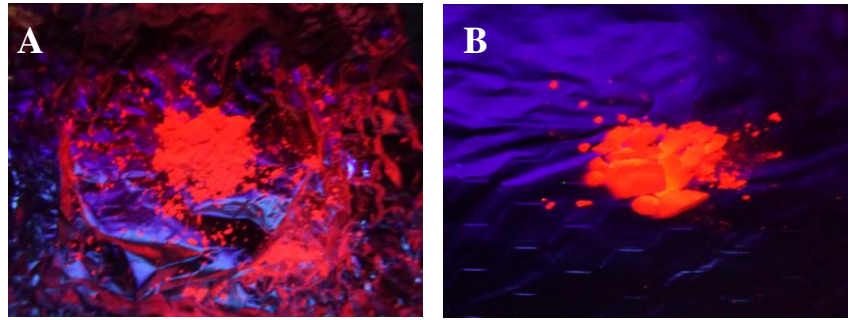
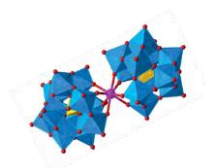


Figura 2.18 – Fotografias digitais dos materiais preparados: A) $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2@\text{aptesSBA-15}$ e B) $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$ ambas com excitação a 254 nm.

2.3) Referências

- [1] Gu, Z.-R.; Fu, H.; Liu, L.; Li, F.-B.; Liu, S.-Z.; Wang, Y.-R.; Du, Z.-Li.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2013**, 23, 665.
- [2] Han, Z.; Guo, Y.; Tsunashima, R.; Song, Y.-F.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 1475.
- [3] Neves, C. S.; Granadeiro, C. M.; Cunha-Silva, L.; Ananias, D.; Gago, S.; Feio, G.; Carvalho, P. A.; Eaton, P.; Balula, S. S., Pereira, E.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 16, 2877.
- [4] Mialane, P.; Lisnard, L.; Mallard, A.; Marrot, J.; Antic-Fidancev, E.; Aschehoug, P.; Vivien, D.; Sécheresse, F.; *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 6.
- [5] Julião, D.C.S.N.; *Novos catalisadores heterogéneos contendo polioxometalatos: preparação e aplicação catalítica*, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, **2013**.
- [6] Granadeiro, C.M.; Ferreira, R.A.S.; Soares-Santos, P.C.R.; Carlos, L.D.; Trindade, T.; Nogueira, H.I.S.; *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20, 3313.
- [7] Gao, J.; Zhang, X.; Yang, Y.; Ke, J.; Li, X.; Zhang, Y.; Tan, F.; Chen, J.; Quan, X.; *Chemistry – An Asian Journal*, **2013**, 8, 934.
- [8] Nyquist, R.A.; *Interpreting Infrared, Raman and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, vol. 1, **2001**, 8, 144.
- [9] Díaz-García, M.; Sánchez-Sánchez, M.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, 190, 248.
- [10] Granadeiro, C.M.; *Polioxometalatos: dos agregados moleculares à redes e materiais*, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, **2010**.
- [11] Nogueira, L. S.; Ribeiro, S.; Granadeiro, G. M.; Pereira, E.; Feio, G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 9518.
- [12] Pizzio, L.R.; Cáceres, C V.; Blanco, M.N.; *Applied Surface Science*, **1999**, 151, 91.
- [13] Balula, S.S.; Santos, I.C.M.S.; Cunha-Silva, L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Cavaleiro, J.A.S.; Castro, B.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Today*, **2013**, 203, 95.
- [14] Grieken, R.; Iglesias, J.; Morales, V.; García, R.A.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2010**, 131, 321.
- [15] Choi, M.; Kleitz, F.; Liu, D.; Lee, H.Y.; Ahn, W.-S.; Ryoo, R.; *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 1924.

Capítulo 3)
Sistemas de dessulfurização oxidativa
com catalisadores homogêneos



3)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores homogêneos	61
3.1)	Estudo preliminar catalítico dos compostos de enxofre	63
3.2)	Aplicação dos EuPOMs como catalisadores homogêneos em sistemas de ODS	66
3.2.1)	Extração inicial	69
3.2.1.1)	CH ₃ CN enquanto solvente de extração	69
3.2.1.2)	Mistura de CH ₃ CN/BMIM[BF ₄] enquanto solvente de extração	71
3.2.1.3)	BMIM[BF ₄] enquanto solvente de extração	72
3.2.1.4)	O efeito dos EuPOMs e dos solventes de extração	72
3.2.2)	Passo catalítico	73
3.2.2.1)	Sistema ODS óleo/CH ₃ CN	73
3.2.2.2)	Sistema ODS óleo/(CH ₃ CN/BMIM[BF ₄])	74
3.2.2.3)	Sistema ODS óleo/BMIM[BF ₄]	77
3.2.3)	Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores homogêneos	77
3.3)	Referências	80

Neste capítulo apresenta-se a aplicação dos EuPOMs, preparados e caracterizados no capítulo 2, como catalisadores homogêneos em sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS), utilizando-se um óleo modelo (expressão que advém do inglês *model oil*, também designado por *model fuel*) contendo variados compostos de enxofre, que representam o conteúdo dos organossulfurados de mais difícil remoção dos combustíveis pelo método de hidrodessulfurização em prática na maioria das refinarias: tioanisole, 1-benzotiofeno (1-BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estes estudos ocorreram na presença de um solvente de extração (acetonitrilo ou a mistura 1:1 acetonitrilo e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMIM[BF₄]) que em contato com o óleo modelo (preparado em *n*-octano) forma um sistema bifásico líquido-líquido. O oxidante utilizado foi o peróxido de hidrogénio. Os catalisadores homogêneos investigados foram K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂]·H₂O ([Eu(PW₁₁)₂]), TBA₇H₄[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] (TBA[Eu(PW₁₁)₂]), K₅[SiW₁₁Eu(H₂O)₃O₃₉] (K[SiW₁₁Eu]), Na₉[Eu(W₅O₁₈)₂]·5H₂O (Na[EuW₁₀]) e Na₉[Eu(Mo₅O₁₈)₂]·5H₂O (Na[EuMo₁₀]). Não se efetuou um ensaio em branco do sistema sem catalisador, uma vez que já foi investigado pelo grupo de investigação que a dessulfurização sem um catalisador eficiente não prossegue.

A determinação quantitativa e qualitativa dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo foi efetuada através da análise periódica do óleo por cromatografia gasosa.

3.1) Estudo preliminar catalítico dos compostos de enxofre

Antes de iniciar os estudos em sistemas de ODS procedeu-se ao estudo catalítico oxidativo de cada um dos vários compostos de enxofre, na presença de H₂O₂, em solução de acetonitrilo, a 70 °C. O catalisador homogêneo selecionado para a realização destes estudos foi o sal de tetrabutylamónio do anião lacunar do tipo Keggin TBA₄H₃[PW₁₁O₃₉] (TBA[PW₁₁]). As várias reações catalíticas foram seguidas através da análise por cromatografia gasosa. Antes de se otimizar a temperatura a 70 °C, testaram-se as reações de oxidação a temperatura ambiente, 50 °C e 80 °C. No entanto, os resultados foram pouco satisfatórios.

Este estudo catalítico foi realizado utilizando-se duas quantidades diferentes de H₂O₂: 2 mmol e 1 mmol. Na figura 3.1, está representado os valores de conversão ao fim de 6 e 24 horas de reação para 2 e 1 mmol de H₂O₂, respetivamente, em CH₃CN.

Nestas condições, as reações mostraram ser completas para os vários substratos. Na presença de 2 mmol de H_2O_2 , a conversão para a oxidação do tioanisole e 1-BT foi de 100% ao fim de 1h e do 4,6-DMDBT ao fim 6h.

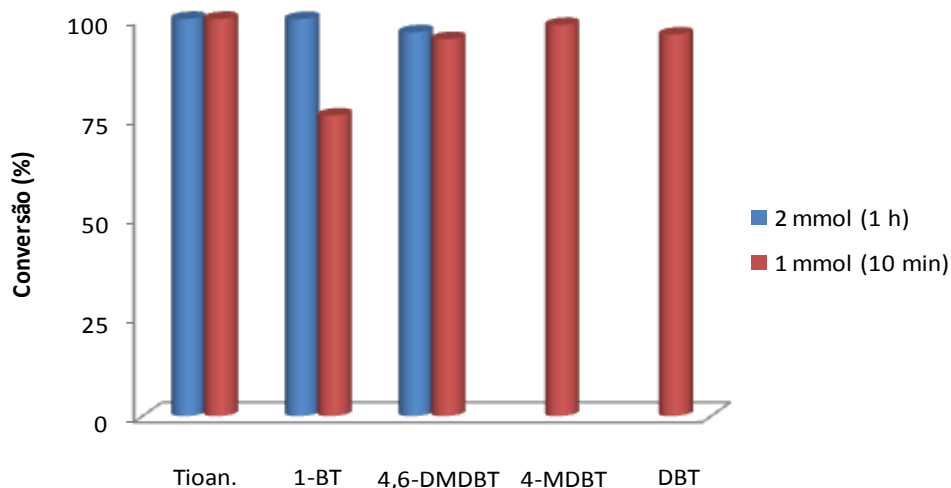


Figura 3.1 - Valores de conversão para a oxidação de cada um dos substratos (tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT) na presença do catalisador homogêneo $\text{TBA}[\text{PW}_{11}]$, com 2 e 1 mmol de H_2O_2 , ao fim de 6 e 24 horas, respetivamente, em acetonitrilo a 70°C .

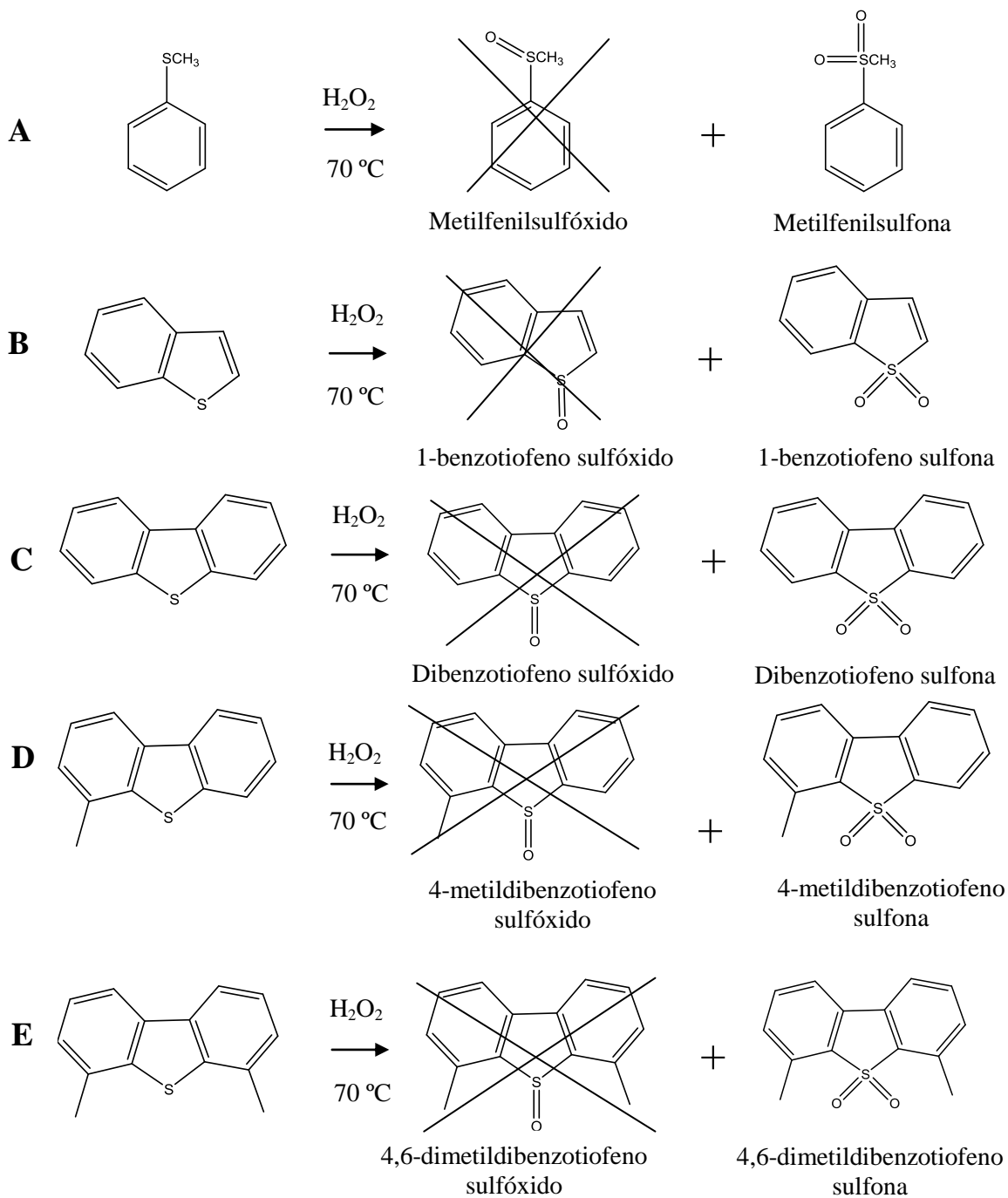
Na presença de 1 mmol de H_2O_2 , o tioanisole revelou ser o substrato mais reativo, uma vez que foi totalmente convertido ao fim de 10 minutos. O DBT foi totalmente convertido ao fim de 1 h, o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT foram totalmente convertidos ao fim de 3 h de reação. No caso do 1-BT, ao fim de 24 h obteve-se 95% de conversão.

Desta forma, pode afirmar-se que na presença de 2 mmol de H_2O_2 , a reação de oxidação dos compostos de enxofre foi mais rápida e que o tioanisole mostrou ser o composto mais reativo. A elevada reatividade do tioanisole pode ser explicada através da sua elevada densidade eletrónica no átomo de enxofre, devido a este átomo estar ligado ao grupo metilo ^[1].

No sistema catalítico utilizando-se 1 mmol de H_2O_2 , a reatividade diminui da seguinte forma: tioanisole > DBT > 4,6-DMDBT > 4-MDBT > 1-BT. O DBT demonstrou ser o composto mais reativo a seguir ao tioanisole,. A menor reatividade observada para o 4-MDBT e 4,6-DMDBT deve-se, possivelmente, à presença dos grupos metilos nas posições 4 e 4,6, respetivamente, que dificultam a interação com o H_2O_2 e o substrato ^[1-9]. O 1-BT foi o composto sulfurado menos reativo na presença de 1 mmol de H_2O_2 , possivelmente devido à baixa densidade eletrónica do seu átomo de enxofre.

Na presença de 2 mmol de H_2O_2 , o composto de enxofre mais difícil de oxidar foi o 4,6-DMDBT, estando provavelmente neste caso envolvido problemas estéreos associados aos dois grupos metil dos anéis benzílicos.

Nessas reações de oxidação, os compostos sulfurados podem formar dois produtos que são o respectivo sulfóxido e/ou sulfona (esquema 3.1). Nos artigos já publicados [2-3, 10-12], a sulfona tem revelado ser o produto maioritário ou o único.



Esquema 3.1 – Oxidação de A) tioanisole, B) 1-benzotiofeno, C) dibenzotiofeno, D) 4-metildibenzotiofeno e E) 4,6-dimetildibenzotiofeno catalisada por $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ usando-se H_2O_2 como oxidante e acetonitrilo (CH_3CN) como solvente, a 70°C .

O polianião derivado do tipo Keggin monolacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ revelou ser um catalisador homogêneo eficiente e seletivo nas reações de oxidação dos vários compostos de enxofre estudados, uma vez que apenas um produto foi obtido, conseguindo-se conversão de todos os compostos de enxofre ao fim de 6 h na presença de 2 mmol de H_2O_2 .

Nas reações de oxidação do DBT (figura 3.2), foi possível observar a precipitação da sulfona após várias horas de reação, concluindo-se assim que a sulfona foi o produto formado na oxidação dos vários substratos estudados.



Figura 3.2 - Imagem fotográfica após a reação de oxidação do DBT catalisada por TBA[PW₁₁] a 70 °C em acetonitrilo.

3.2) Aplicação dos EuPOMs como catalisadores homogêneos em sistemas de ODS

Nesta parte do trabalho pretende-se comparar a eficiência dos vários EuPOMs, preparados e caracterizados no capítulo 2, como catalisadores homogêneos em sistemas bifásicos de ODS com igual volume do óleo modelo e do solvente de extração orgânico polar, na presença de 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C.

Os processos de ODS realizados apresentam duas etapas distintas, em que o primeiro corresponde à extração inicial dos compostos sulfurados não oxidados presentes no óleo modelo, para o solvente de extração; sendo a segunda etapa atribuída ao processo catalítico de oxidação dos compostos de enxofre. Esta última fase começa após se ter atingido o equilíbrio da extração inicial e após a adição do

oxidante. A reação de oxidação deverá ocorrer na fase do solvente de extração, uma vez que o oxidante e o catalisador apresentam uma maior afinidade com a fase orgânica polar. Na figura 3.3 encontra-se um esquema representativo do processo de ODS aplicado. Os catalisadores homogêneos testados foram:

- i) $\text{TBA}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$;
- ii) $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$;
- iii) $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$;
- iv) $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$;
- v) $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$.

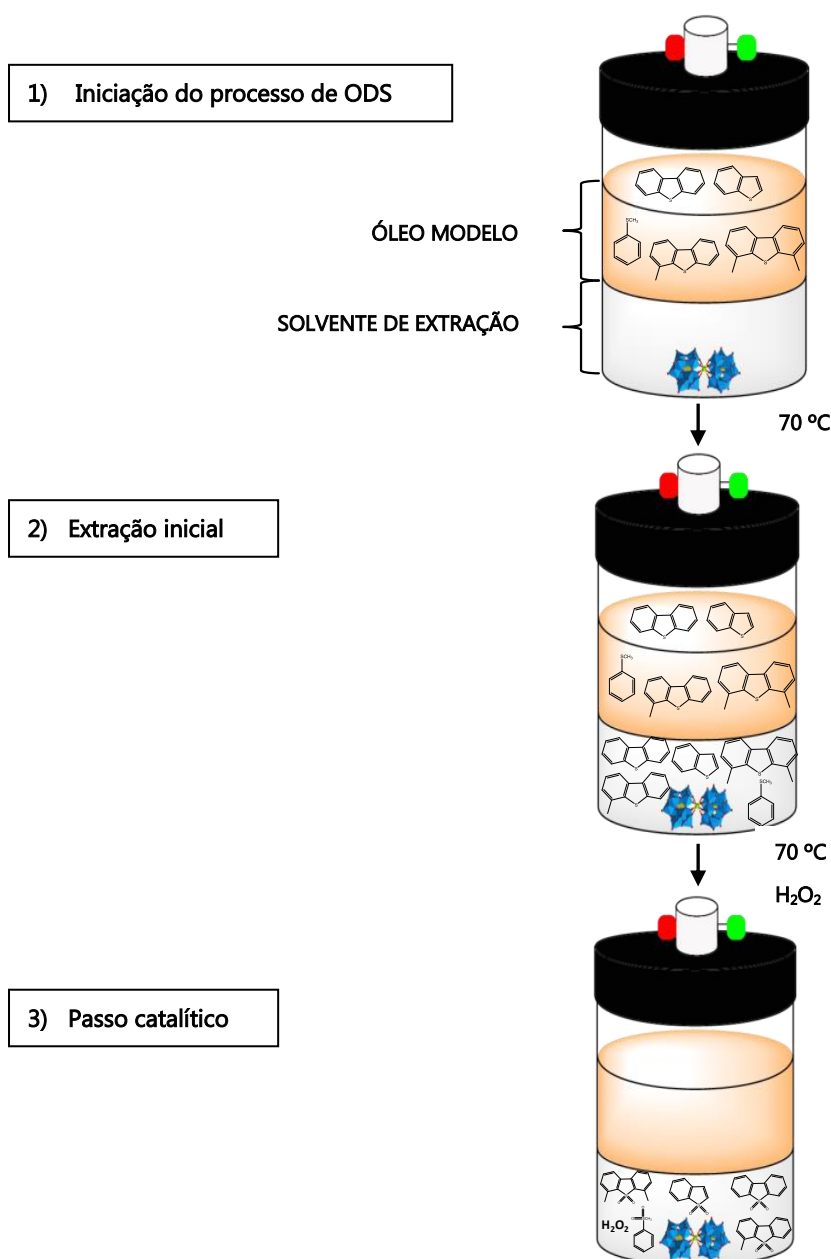


Figura 3.3 - Esquema representativo do sistema de ODS estudado, utilizando-se um dos catalisadores homogêneos sintetizados ($[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$), um solvente de extração e o peróxido de hidrogênio como oxidante.

Inicialmente, utilizou-se a mesma razão H_2O_2/S equivalente ao estudo catalítico preliminar (em 3.1) com 1 mmol de H_2O_2 . Assim, o sistema ODS foi inicialmente estudado utilizando-se 0,04 mmol de H_2O_2 (5 μ L). No entanto, os resultados de dessulfurização alcançados nestas condições não foram satisfatórios, utilizando-se o $TBA[PW_{11}]$ e o $Eu(PW_{11})_2$ como catalisadores (só ocorreu cerca de 50% de dessulfurização total do óleo modelo ao fim de 6 h). De facto, o estudo catalítico preliminar foi realizado para cada um dos compostos de enxofre em separado, enquanto que o sistema ODS utiliza um óleo contendo vários destes componentes de enxofre, ocorrendo assim reações de oxidação em paralelo. Desta forma, houve a necessidade de aumentar a razão H_2O_2/S , utilizando-se 90 μ L (0,8 mmol) de oxidante.

Três diferentes solventes de extração foram utilizados nos sistemas de ODS em estudo neste trabalho: i) acetonitrilo; ii) mistura de 1:1 de acetonitrilo e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($BMIM[BF_4]$); iii) o líquido iónico $BMIM[BF_4]$. Estes solventes foram imiscíveis com o óleo modelo, apresentando-se o óleo na fase superior do reator e o solvente de extração na fase inferior. Desta forma, a análise de dessulfurização do óleo foi facilitada pela recolha periódica de alíquotas da fase superior do óleo.

O acetonitrilo é considerado um solvente convencional, uma vez que tem demonstrado ser adequado em várias reações de oxidação e em sistemas de ODS [2-3, 13-17]. Neste trabalho, este solvente foi eficiente na presença dos sais de TBA enquanto catalisadores homogêneos, uma vez que dissolve facilmente estes sais, o que é fundamental para o bom desempenho do catalisador. No entanto, como isso não se verificou com os sais de K e Na, seleccionou-se um líquido iónico capaz de aumentar a solubilidade desses sais e ao mesmo tempo ser miscível com o oxidante H_2O_2 usado. Nesta última década, o uso de líquidos iónicos, como o $BMIM[BF_4]$, no processo de ODS tem atraído muitas atenções, uma vez que tem a vantagem de aumentar o rendimento da dessulfurização através da combinação da oxidação com a extração [3, 12]. No ODS, a extração dos compostos de enxofre ocorre pela mudança de polaridade destes quando oxidados, facilitando a separação destes últimos dos compostos ainda por oxidar. Os líquidos iónicos, e em particular o $BMIM[BF_4]$, conciliam eficientemente o processo de extração dos compostos de enxofre num sistema bifásico líquido-líquido, bem como promovem a atividade catalítica dos polioxometalatos [3, 15-16].

Neste trabalho, para a obtenção dos resultados que são apresentados de seguida, foram determinados vários parâmetros durante a fase da extração inicial e a fase catalítica: a quantidade de S presente no óleo modelo ($n(S)_{\text{óleo}}$ em mol), a concentração de S presente no óleo modelo ($c(S)_{\text{óleo}}$ em ppm), a concentração de S

dessulfurizado ($c(S)_{\text{dessulfurizado}}$ em ppm) e a percentagem de dessulfurização (% Dessulfurização). Esses parâmetros foram calculados através das expressões que se seguem:

$$n(S)_{\text{óleo}} = \frac{\frac{A(\text{substrato})}{A(\text{tetradecano})}}{m}$$

$$c(S)_{\text{óleo}} = \frac{n(S)_{\text{óleo}} \times 32,07}{1 \times 10^6}$$

$$c(S)_{\text{dessulfurizado}} = c(S)_{\text{sol. stock}} - c(S)_{\text{óleo}}$$

$$\% \text{ Dessulfurização} = \frac{c(S)_{\text{dessulfurizado}} \times 100}{c(S)_{\text{sol. stock}}}$$

Onde, $\frac{A(\text{substrato})}{A(\text{tetradecano})}$ é a razão entre as áreas (A) do substrato e do tetradecano obtidas pela integração dos seus respectivos picos no cromatograma; m é o declive obtido na curva de calibração do substratos (figuras A3.1 a A3.5 no anexo); 32,07 é a massa atômica do enxofre em g/mol e $c(S)_{\text{sol. stock}}$ é a concentração de S em ppm do substrato na solução stock.

3.2.1) Extração inicial

Nesta secção são apresentados os resultados correspondentes à etapa da extração inicial do processo de ODS quando o acetonitrilo, a mistura de 1:1 acetonitrilo e BMIM[BF₄], ou o líquido iónico BMIM[BF₄] foram aplicados como solventes de extração. Após a agitação durante 10 min a 70 °C, uma alíquota é retirada do óleo modelo e analisada por cromatografia gasosa. Os valores de extração foram determinados para cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo.

3.2.1.1) CH₃CN enquanto solvente de extração

Na tabela 3.1 estão representados os valores das percentagens de enxofre removidos do óleo durante o passo da extração inicial na presença de CH₃CN.

No sistema ODS utilizando-se o catalisador homogêneo $\text{TBA}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$, observou-se que a grande parte da extração dos compostos sulfurados ocorreu no passo da extração inicial, observando-se apenas um valor menor para o 4,6-DMDBT (32%, tabela 3.1). Os valores de extração inicial para os outros compostos de enxofre foram superiores a 58% (tabela 3.1). De acordo com estes resultados, verificou-se que o óleo modelo ainda apresentava 429 ppm de S.

No sistema ODS, quando se utilizou o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, a percentagem inicial extraída do óleo modelo foi de 61% para 4-MDBT, 67% para tioanisole, 70% para DBT e 78% para 1-BT e apenas de 30% para 4,6-DMDBT. A concentração de S ainda presente no óleo foi de 444 ppm.

Na extração inicial do sistema utilizando como catalisador o $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$ em CH_3CN , a maior parte da extração de compostos de enxofre do óleo para a fase mais polar ocorreu no passo da extração inicial, obtendo-se entre 55% para tioanisole, 60% para 4-MDBT, 73% para 1-BT e 78% para DBT, enquanto que a percentagem de extração inicial para o 4,6-DMDBT foi apenas 32%. No óleo modelo restavam 460 ppm de S.

Ao usar o $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$ como catalisador homogêneo em CH_3CN , a maior parte da extração ocorreu no passo da extração inicial: 61% de 4-MDBT, 70% de tioanisole, 74% de 1-BT e 78% de DBT. Mais uma vez, o 4,6-DMDBT revelou uma menor extração (39%). Além disso, determinou-se que $c(\text{S})$ ainda presente no óleo era de 415 ppm.

Para o processo de dessulfurização com o $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$ em CH_3CN , verificou-se que a maior parte da extração também ocorreu no passo da extração inicial, antes da adição de H_2O_2 , restando 244 ppm de S na fase do óleo. Após 10 minutos de agitação a 70 °C, a percentagem de enxofre extraída do óleo modelo para o CH_3CN foi 74% para o 4,6-DMDBT, 83% para o tioanisole e o 4-MDBT, 84% para o 1-BT e 91% para o DBT.

Tabela 3.1 - Valores de dessulfurização na etapa da extração inicial do óleo modelo na presença de catalisador homogêneo, em CH₃CN e a 70 °C.

Catalisadores homogêneos	Dessulfurização na extração inicial (%)				
	Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
TBA[Eu(PW ₁₁) ₂]	58	77	89	58	32
Eu(PW ₁₁) ₂	67	78	70	61	30
K[SiW ₁₁ Eu]	55	73	78	60	32
Na[EuW ₁₀]	70	74	78	61	39
Na[EuMo ₁₀]	83	84	91	83	74

3.2.1.2) Mistura de CH₃CN/BMIM[BF₄] enquanto solvente de extração

Na tabela 3.2 estão representados os valores das percentagens de enxofre extraído inicialmente da fase do óleo para a fase contendo a mistura de 1:1 de CH₃CN/BMIM[BF₄].

No sistema de ODS com o catalisador homogêneo Eu(PW₁₁)₂, a percentagem de enxofre inicial extraído do óleo modelo foi de 63% para 1-BT, 64% para 4-MDBT e 83% para DBT. O 4,6-DMDBT foi o único composto que teve uma extração inferior com 31%. Com base nesses resultados, determinou-se que restavam 474 ppm na fase apolar.

Da mesma forma que o sistema anterior na presença de K[SiW₁₁Eu] a maior parte da extração de compostos de enxofre do óleo ocorreu no passo da extração inicial, restando 540 ppm, à exceção do 4,6-DMDBT (43% para 4,6-DMDBT, 59% para o 4-MDBT, 64% para 1-BT, 77% para DBT e 79% para tioanisole).

Sob as mesmas condições, usou-se o Na[EuW₁₀], obtendo-se uma percentagem de extração inicial para o tioanisole, 1-BT e DBT de 62, 69 e 82%, respetivamente. Para o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT, a percentagem foi inferior, sendo de 49 e 8%, respetivamente. No óleo modelo restaram 539 ppm de S.

Na presença de Na[EuMo₁₀], a maior parte dos compostos de enxofres foram extraídos, na fase inicial do processo ODS, obtendo-se um óleo modelo contendo 524 ppm de S: 53, 64, 74 e 79% de extração inicial para 4-MDBT, tioanisole, 1-BT e DBT, respetivamente. No entanto, a percentagem de S nesta fase para o 4,6-DMDBT foi extremamente baixa, sendo de 7%.

Tabela 3.2 - Valores de dessulfurização na etapa da extração inicial de um óleo modelo, na presença de catalisador homogêneo, numa mistura de 1:1 de CH₃CN/BMIM[BF₄], a 70°C.

Catalisadores homogêneos	Dessulfurização na extração inicial (%)				
	Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
[Eu(PW ₁₁) ₂]	52	63	83	64	31
K[SiW ₁₁ Eu]	79	64	77	59	43
Na[EuW ₁₀]	62	69	82	49	8
Na[EuMo ₁₀]	64	74	79	53	7

3.2.1.3) BMIM[BF₄] enquanto solvente de extração

Uma vez que se usou uma mistura de 1:1 de CH₃CN/BMIM[BF₄] nos sistemas de ODS, também se testou a influência do líquido iônico como único solvente de extração na presença do catalisador [Eu(PW₁₁)₂] de forma a avaliar o desempenho do líquido iônico no sistema ODS. As percentagens obtidas de S extraído do óleo modelo para o BMIM[BF₄] foram: 32% para o tioanisole, 36% para 1-BT, 52% de 4,6-DMDBT, 55% para 4-MDBT e 59% para DBT. Além disso, verificou-se que ainda restavam 395 ppm de S na fase apolar.

3.2.1.4) O efeito dos EuPOMs e dos solventes de extração

Comparando os sistemas de ODS usando como solvente de extração o CH₃CN ou a mistura de CH₃CN/BMIM[BF₄], verifica-se que não existe uma diferença significativa entre estes dois sistemas, observando-se apenas um aumento na extração inicial do 4-MDBT e 4,6-DMDBT, na presença de acetonitrilo. Relativamente aos compostos de enxofre, verificou-se que o 4,6-DMDBT é o mais difícil de remover do óleo modelo, provavelmente devido a um coeficiente de partição mais elevado entre a fase que contem *n*-octano e a fase polar, indicando um maior caráter lipofílico.

Para o catalisador Eu(PW₁₁)₂, testou-se ainda o BMIM[BF₄] como solvente de extração, em que no geral as percentagens obtidas de S extraído diminuíram relativamente aos outros solventes anteriores, demonstrando-se assim que a utilização deste líquido iônico, sem mistura de solventes, não melhora a eficiência do processo de ODS, pelo menos na etapa da extração inicial.

3.2.2) Passo catalítico

Nos processos de ODS, na etapa catalítica do sistema, a natureza do catalisador e do solvente de extração são de extrema importância e influenciam marcadamente a oxidação dos compostos organossulfurados. A etapa catalítica é iniciada após a extração inicial, pela adição do oxidante H_2O_2 . A reação de oxidação dos vários compostos de enxofre deverá ocorrer na fase do solvente de extração, uma vez que o catalisador e o oxidante não apresentam qualquer afinidade com o óleo modelo. A diminuição da quantidade dos compostos de enxofre não oxidados na fase do solvente de extração, provocada pela sua oxidação, promove que ocorre uma transferência contínua destes compostos da fase do óleo para a fase do solvente, ou seja, promove a dessulfurização do óleo modelo. Além disso, os compostos de S oxidados são mais hidrofílicos e por isso, têm uma maior afinidade com a fase polar.

3.2.2.1) Sistema ODS óleo/ CH_3CN

As figuras A3.6 – A3.10 presentes no anexo desta dissertação apresentam o perfil de dessulfurização para os vários EuPOMs em estudo, usando-se um sistema ODS bifásico líquido-líquido óleo/acetoneitrilo.

Nos sistemas ODS óleo/acetoneitrilo catalisados pelos EuPOMs $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, o tioanisole foi o único composto sulfurado a ser totalmente removido da fase do óleo, ao fim de 30 min e 1 h de reação, respetivamente. Com o $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$, o tioanisole foi também o único a ser extraído na fase catalítica do sistema (98% ao fim de 6h), não se observando dessulfurização através da sua oxidação para os compostos 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT.

O $\text{TBA}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$ revelou ser o único EuPOM em que ocorreu dessulfurização completa para todos os compostos de enxofre (ao fim de 2 h para o DBT e o 4-MDBT; ao fim de 4 h para o 4,6-DMDBT), à exceção do 1-BT (97% ao fim de 24 h) .

No caso do $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$, verificou-se que ao fim de 6 h, o tioanisole, o DBT e o 4-MDBT apresentavam 100, 97 e 91% de dessulfurização. Para o 4,6-DMDBT, a dessulfurização estagnou a partir da primeira hora em aproximadamente 64%. Com este catalisador não houve dessulfurização do 1-BT na fase oxidativa do processo.

Assim, para o sistema ODS óleo/acetoneitrilo a eficiência da dessulfurização de um óleo modelo com vários componentes de enxofre, na presença de vários EuPOMs e usando-se H_2O_2 como oxidante, seguiu a seguinte ordem: $\text{TBA}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2] > \text{Na}[\text{EuW}_{10}] > \text{Na}[\text{EuMo}_{10}] > \text{Eu}(\text{PW}_{11})_2 > \text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$.

O TBA[Eu(PW₁₁)₂] apresentou ser o catalisador mais eficiente na dessulfurização do óleo modelo no sistema óleo/CH₃CN. A possível eficiência na oxidação dos vários compostos de enxofre seguiu a seguinte ordem: tioanisole > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > 1-BT. Esta sequência está de acordo com os resultados apresentados na literatura para outros sistemas de ODS catalisados por polioxometalatos ^[2-10]. Em todas as reações, o tioanisole foi totalmente removido e isto deve-se à sua fácil transferência da fase do óleo para a fase do acetonitrilo, mas também à sua fácil oxidação catalisada pelos EuPOMs estudados.

3.2.2.2) Sistema ODS óleo/(CH₃CN/BMIM[BF₄]) enquanto solvente de extração

O desempenho catalítico dos EuPOMs foi também estudado utilizando-se uma mistura de 1:1 de acetonitrilo/BMIM[BF₄] como solvente de extração no sistema bifásico ODS. Nesta secção usaram-se os sais de K e Na dos EuPOMs como catalisadores homogêneos de modo a aumentar a sua eficiência. Na tabela 3.3 estão representados os valores das percentagens de dessulfurização total durante o processo catalítico da fase do óleo para a fase contendo a mistura de 1:1 de CH₃CN/BMIM[BF₄].

Tabela 3.3 - Valores de dessulfurização total do óleo modelo para 4 h na presença de catalisador homogêneo, numa mistura de 1:1 de CH₃CN/BMIM[BF₄], com 0,8 mmol de H₂O₂, a 70 °C.

Catalisadores homogêneos	Dessulfurização total (%)				
	Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Eu(PW ₁₁) ₂	100	100	100	100	100
K[SiW ₁₁ Eu]	100	69	92	81	47
Na[EuW ₁₀]	100	96	100	100	100
Na[EuMo ₁₀]	100	95	100	100	99

Na figura 3.4 está representado o perfil da dessulfurização na presença do catalisador homogêneo Eu(PW₁₁)₂. A dessulfurização foi total ao fim de 2 h para o tioanisole, o DBT e o 4-MDBT e ao fim de 4 h para o 1-BT e o 4,6-DMDBT. Durante a primeira hora da fase catalítica, a dessulfurização dos compostos de enxofre foi mais extensa. A partir de 1 h até às 4 h do processo, a oxidação o 1-BT e 4,6-DMDBT são as principais reações a ocorrerem.

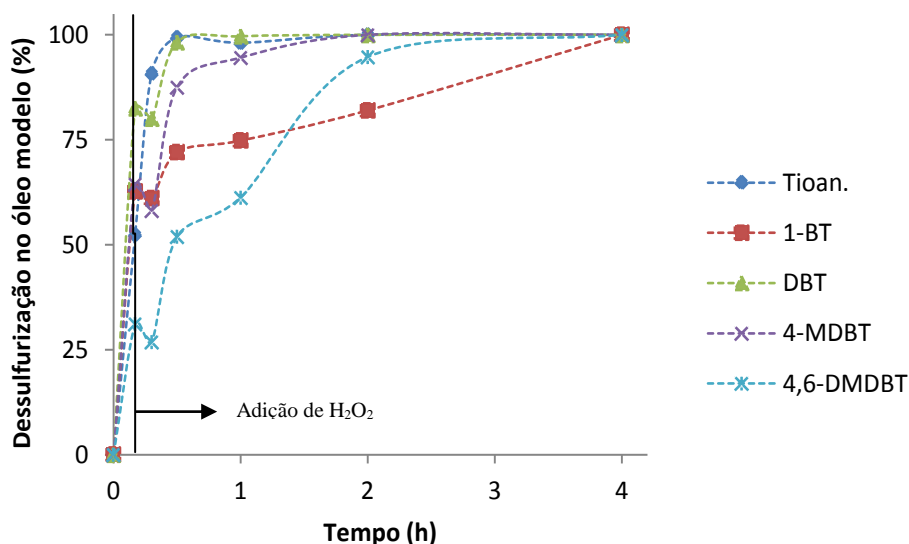


Figura 3.4 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70°C e com $0,8\text{ mmol}$ de H_2O_2 .

Na figura 3.5 está representado o perfil da dessulfurização na presença do $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$. Nesse sistema óleo/ $(\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4])$, ao fim de 6 h de reação o tioanisole, DBT e 4-MDBT obtiveram 100% de dessulfurização, enquanto que as percentagens de dessulfurização para o 4,6-DMDBT e o 1-BT foram apenas de 82 e 71% respetivamente. Logo após a adição do oxidante e até às 4 h do sistema, a dessulfurização estagnou. No entanto entre as 4 e as 6 h de reação, a dessulfurização aumentou significativa. Este comportamento pode dever-se à introdução do oxidante no sistema e à lenta interação entre o catalisador $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$ e o H_2O_2 .

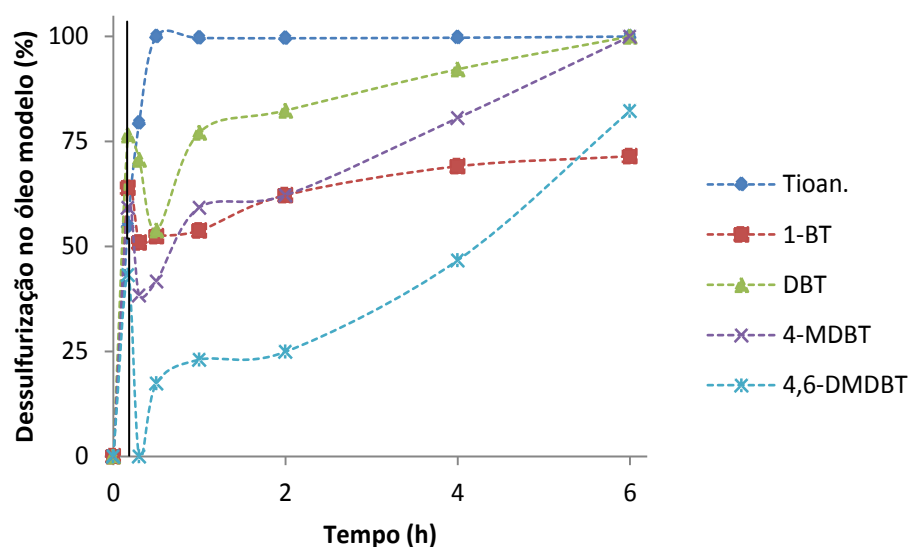


Figura 3.5 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogêneo $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70°C e com $0,8\text{ mmol}$ de H_2O_2 .

Sob as mesmas condições, testou-se o $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$ (figura 3.6), obtendo-se uma rápida dessulfurização total de DBT e 4-MDBT ao fim de 10 minutos após se ter adicionado o H_2O_2 . O tioanisole e o 4,6-DMDBT apresentaram 100% de dessulfurização ao fim de 30 min e 1 h respectivamente. O 1-BT foi o único composto sulfurado que não foi completamente oxidado mesmo ao fim das 6 h do processo (97%).

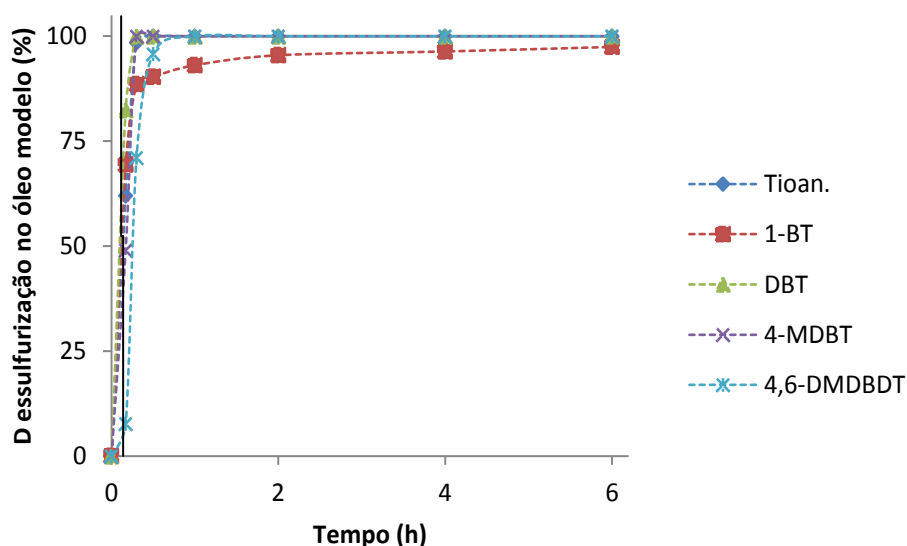


Figura 3.6 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogêneo $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70°C e com $0,8\text{ mmol}$ de H_2O_2 .

Da mesma forma que o sistema anterior, na presença de $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$ (figura 3.7), a dessulfurização do 1-BT também não foi completa (95% ao fim de 6 h). Relativamente aos restantes compostos, o DBT sofreu uma rápida dessulfurização até aos 30 min do processo, o tioanisole e o 4-MDBT alcançaram 100% ao fim de 1 h e 4,6-DMDBT ao fim de 6h.

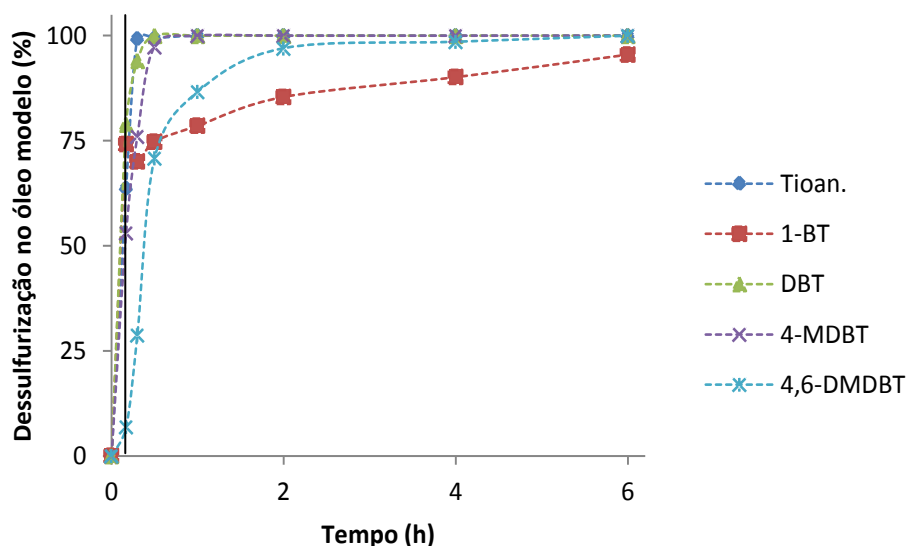


Figura 3.7 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador homogêneo $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ a 70°C e com $0,8\text{ mmol}$ de H_2O_2 .

3.2.2.3) Sistema ODS com $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$

Da mesma forma que se testou o $\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ na passo da extração inicial, também se investigou a sua influência como único solvente de extração no desempenho do catalisador $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$. A dessulfurização foi completa para os compostos sulfurados, à exceção do 1-BT (98%) ao fim de 6 h. Ao fim de 2 h, o tioanisole apresentava 100% de dessulfurização total, e às 4 h o mesmo sucedeu ao DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT.

3.2.3) Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores homogêneos

Comparando-se os vários sistemas estudados pode constatar-se que para os sistemas óleo/acetonitrilo, catalisados pelos EuPOMs $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$ e $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$ não ocorreu extração de 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT do óleo para o acetonitrilo durante a etapa catalítica. Este comportamento indica que a eficiência destes catalisadores para a oxidação daqueles compostos de enxofre é ausente. Este fato pode dever-se à baixa solubilidade destes EuPOMs em acetonitrilo.

De uma forma geral, os melhores resultados de dessulfurização total e de extração e consequente oxidação na fase catalítica do processo de ODS ocorre na presença da mistura de 1:1 acetonitrilo/BMIM[BF₄].

O BMIM[BF₄] demonstrou ser um solvente de extração eficaz na presença de Eu(PW₁₁)₂, embora não traz vantagens na fase catalítica, uma vez que não se consegue obter uma dessulfurização completa de 1-BT.

Em todos os sistemas ODS estudados com catalisador homogêneo, apenas quando se usou Eu(PW₁₁)₂ e a mistura CH₃CN/BMIM[BF₄] se conseguiu uma dessulfurização total do óleo modelo ao fim de 4 h do processo.

Também os EuPOMs Eu(PW₁₁)₂, K[SiW₁₁Eu], Na[EuW₁₀] e Na[EuMo₁₀] apresentaram melhorias significativas quando foram estudados na mistura de CH₃CN/BMIM[BF₄]. A eficiência dos sistemas de ODS estudados para a desulfurização do óleo modelo com a mistura dos compostos de enxofre tionanisole, DBT, 1-BT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, usando a mistura CH₃CN/BMIM[BF₄], pode ser organizada pela seguinte ordem: Eu(PW₁₁)₂ > Na[EuW₁₀] > Na[EuMo₁₀] > K[SiW₁₁Eu].

Como o TBA[Eu(PW₁₁)₂] foi o único catalisador que demonstrou um desempenho eficaz em CH₃CN, devido à sua alta solubilidade nesse solvente, não se considerou necessário testar a sua atividade na mistura de solventes.

Em todos os sistemas observou-se que o DBT e o tioanisole foram os compostos sulfurados de mais fácil dessulfurização e provavelmente os mais fáceis de oxidar. O 4,6-DMDBT foi um dos mais difíceis de remover do óleo modelo, provavelmente devido ao efeito estereoquímico por parte dos grupos alquilo na posição 4 e 6 do composto ^[2-10]. Por outro lado, o 1-BT foi o composto mais difícil de extrair do óleo modelo, devido à sua baixa reatividade oxidativa.

Os compostos de enxofre revelaram assim perfis de dessulfurização diferentes, associados à sua maior ou menor dificuldade de extração e oxidação, que estão diretamente relacionados com o tamanho da molécula, com problemas de impedimento estérico e com a densidade eletrónica do átomo de enxofre ^[3-].

Ao comparar-se os resultados apresentados para a extração inicial e para a fase catalítica, é possível concluir que a natureza do solvente de extração nos processos de ODS desempenha um papel importante na eficiência do catalisador para a oxidação dos vários compostos de enxofre. De facto, os sistemas de ODS mais promissores decorreram na mistura acetonitrilo/BMIM[BF₄], utilizando-se os catalisadores Eu(PW₁₁)₂ e Na[EuW₁₀], com fraco desempenho catalítico no sistema óleo/acetonitrilo.

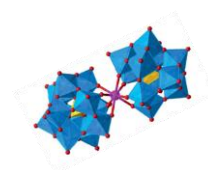
O catalisador que apresentou pior desempenho catalítico foi o $\text{K}[\text{SiW}_{11}\text{Eu}]$. O seu comportamento pode estar associado à fraca interação entre o oxidante H_2O_2 e este EuPOM. Os silicotungstatos são conhecidos na literatura por serem catalisadores menos eficientes que os fosfotungstatos ^[18]. Para além disso, o ambiente de coordenação do Eu na estrutura deste EuPOM apresenta três moléculas de água de coordenação, não sendo do tipo em ponte como os catalisadores mais eficientes $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e $\text{Na}[\text{EuW}_{10}]$.

A literatura ^[19-20] refere que o mecanismo que pode estar associado à oxidação dos compostos de enxofre estudados com H_2O_2 e catalisada por polioxometalatos, apresenta dois passos principais: inicialmente ocorre uma interação entre o H_2O_2 e o polioxometalato, formando-se uma espécie intermediária do polianião ativado, que poderá ser um peroxo ou hidropoxo, e por fim ocorre a oxidação do composto de enxofre a sulfóxido e/ou sulfona, através da transferência de um átomo de oxigénio do catalisador peroxo ou hidropoxo ao enxofre.

3.3) Referências

- [1] Song, C.; Tunaga, U.T.; Ma, X.; *Encyclopedia of Chemical Processing, Desulfurization*, 2006, DOI: 10.1081/E-ECHP-120007732.
- [2] Nogueira, L. S.; Ribeiro, S.; Granadeiro, G. M.; Pereira, E.; Feio, G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 9518.
- [3] Ribeiro, S.; Granadeiro, C. M.; Silva, P.; Almeida Paz, F. A.; Biani, L.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 2404.
- [4] Xu, J.; Zhao, S.; Chen, W.; Wang, M.; Song, Y.-F.; *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18, 4775.
- [5] Komintarachat, C; Trakarnpruk, W.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **2006**, 45,1853.
- [6] Te, M.; Fairbridge, C; Ring, Z.; *Applied Catalysis A*, **2001**, 219, 267.
- [7] Jiang, X.; Li, H.; Zhu, W.; He, L.; Shu, H.; Lu, L.; *Fuel*, **2009**, 88, 431.
- [8] Zhu, W.; Huang, W.; Li, H; Zhang, M.; Jiang, W.; Chen, G.; Han, C.; *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 1842.
- [9] Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K.; *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 411.
- [10] Li, H.; Jiag, X.; Zhu, W.; Lu, J.; Shu, H.; Yan, Y.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 48, 9034.
- [11] Ding, Y.; Zhu, W.; Li, H.; Jiang, W.; Zhang, M.; Duan, Y.; Chang, Y.; *Green Chemistry*, **2011**, 13, 1210.
- [12] Xue, X.; Zhao, W.; Ma, B.; Ding, Y.; *Catalysis Communications*, **2012**, 29, 73.
- [13] Balula, S.S; Santos, I.C.M.S.; Cunha-Silva, L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Cavaleiro, J.A.S.; Castro, B.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Today*, **2013**, 95-102.
- [14] Granadeiro, C.M.; Silva, P.; Saini, V.K.; Almeida Paz, F.A.; Pires, J.; Cunha-Silva, L.; Balula, S.S.; *Catalysis Today*, **2013**, 218–219, 35.
- [15] Zhang, B.; Zhou, M.-D.; Cokoja, M.; Mink, J.; Zang, S.-L.; Kuhn, F.E.; *Royal Society of Chemistry Advances*, **2012**, 2, 8416.
- [16] Ribeiro, S.; Barbosa, A.D.S.; Gomes, A.C.; Pillinger, M.; Goncalves, I.S.; Cunha-Silva L.; Balula, S.S.; *Fuel Processing Technology*, **2013**, 116, 350.
- [17] Balula, S.S.; Santos, I.C.M.S.; Simões, M.M.Q.; Graça M.; Neves, P.M.S.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 222, 159.
- [18] Neumann. R.; *Progress in Inorganic Chemistry*, K. D. Karlin (ed.), John Wiley & Sons, **1998**, 47, 317.
- [19] Hill, C.L.; Brown, R.B.; *Journal of the American Chemical Society*, **1986**, 108, 536.

Capítulo 4)
Sistemas de dessulfurização oxidativa
com catalisadores heterogêneos



4)	Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores heterogêneos	81
4.1)	Determinação da massa de catalisador heterogêneo por ICP	83
4.2)	Aplicação no sistema de ODS	84
4.2.1)	Aplicação no primeiro ciclo catalítico	84
4.2.1.1)	Extração inicial	84
4.2.1.2)	Passo catalítico	85
4.2.2)	Reciclagem dos catalisadores heterogêneos	88
4.2.2.1)	Extração inicial	89
4.2.2.2)	Passo catalítico	91
4.2.3)	Teste de lixiviação	93
4.3)	Estabilidade dos catalisadores heterogêneos	95
4.3.1)	Espectroscopia de FTIR	95
4.3.2)	SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS	95
4.4)	Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores heterogêneos	99
4.5)	Referências	101

Nesta parte do trabalho apresenta-se o desempenho catalítico dos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ preparados e caracterizados no capítulo 2, na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo contendo: tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, e na presença de um solvente de extração representado pela mistura de 1:1 de acetonitrilo e o líquido iónico BMIM[BF₄]. No capítulo 3, ao estudar-se os sistemas de ODS na presença de catalisadores homogêneos, a mistura 1:1 acetonitrilo e BMIM[BF₄] demonstrou ser um solvente de extração eficiente, principalmente na etapa catalítica do processo, ou seja, após a adição do oxidante H₂O₂.

De acordo com os resultados obtidos no estudo dos sistemas de ODS catalisados pelos EuPOMs (capítulo 3), verificou-se que o catalisador $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foi o que promoveu o melhor resultado de dessulfurização do óleo modelo, conciliando as etapas de extração inicial e catalítica, conseguindo-se uma dessulfurização completa do óleo ao fim de 4 horas para todos os compostos de enxofre. Desta forma, este foi o EuPOM eleito para preparar os catalisadores heterogêneos investigados neste trabalho. O $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foi imobilizado em materiais de sílica utilizando-se duas diferentes metodologias: incorporação numa nanopartícula de sílica $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, e por imobilização na superfície de uma sílica mesoporosa previamente funcionalizada $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$.

Igualmente como realizado no capítulo 3, também para os sistemas ODS catalisados pelos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ analisaram-se as duas etapas distintas do processo: a fase de extração inicial e a fase catalítica.

4.1) Determinação da massa de catalisador heterogêneo por ICP

Com base nos valores obtidos pela análise por ICP no capítulo 2, pretende-se determinar a massa de catalisador heterogêneo a usar nas reações em sistemas de ODS. A partir da quantidade de EuPOM incorporado nos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ (1,4 mmol/g) e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ (0,9 mmol/g), foi

possível determinar a massa de compósito que apresenta 3 μmol de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ (48 mg de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e 72 mg de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$).

4.2) Aplicação no sistema de ODS

4.2.1) Aplicação no primeiro ciclo catalítico

Nesta seção são apresentados os resultados correspondentes à extração de cada um dos compostos de enxofre do óleo modelo para a fase do solvente de extração (1:1 acetonitrilo/BMIM[BF₄]), que ocorrem inicialmente na fase de extração inicial e posteriormente na fase catalítica.

4.2.1.1) Extração inicial

Na tabela 4.1 está representado a percentagem de extração inicial correspondente aos vários compostos de enxofre presentes no óleo modelo quando o sistema ODS é catalisado pelos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$. Na presença dos dois catalisadores heterogêneos, a maior parte da extração inicial dos compostos de enxofre ocorreu no passo da extração inicial, antes da adição do oxidante H_2O_2 , com exceção do 4,6-DMDBT.

Comparando os resultados de extração obtidos na presença do compósito mesoporoso $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e das nanopartículas de sílica $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, é possível verificar que ocorreu, para todos os compostos de enxofre, uma extração ligeiramente superior na presença das nanopartículas. Este facto, pode dever-se a uma maior dispersão deste compósito na fase do solvente de extração, mas também no óleo; o que poderá proporcionar um maior contacto entre as duas fases do sistema ODS e resultar então uma maior extração inicial.

O 1-BT foi o composto mais facilmente extraído e o 4,6-DMDBT o de mais difícil remoção. Esta tendência tinha sido já observada para o sistema homogêneo com o EuPOM $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e usando-se o $\text{CH}_3\text{CN/BMIM}[\text{BF}_4]$ como solvente de extração. A fácil extração do 1-BT pode ser justificada pelo seu menor tamanho molecular, facilitando a sua difusão. A difícil remoção do 4,6-DMDBT deve-se,

provavelmente, ao coeficiente de partição / hidrofobicidade, justificando-se assim a baixa difusão ^[1-9].

De acordo com os resultados obtidos na fase da extração inicial, verificou-se que o óleo modelo ainda apresentava uma concentração de enxofre total de 596 e 352 ppm na presença de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$, respetivamente. Assim sendo, o processo de dessulfurização necessita de um tratamento catalítico oxidativo de forma a alcançar-se os níveis de enxofre regulamentados para os combustíveis (< 10 ppm).

Tabela 4.1 - Valores de dessulfurização na fase de extração inicial do óleo modelo na presença de um catalisador heterogêneo, com mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, a 70 °C.

Catalisadores heterogêneos	Dessulfurização na extração inicial (%)				
	Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$	68	73	63	37	6
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$	80	86	84	65	35

4.2.1.2) Passo catalítico

Na etapa catalítica dos processos de ODS, a natureza do catalisador desempenha um papel muito importante na eficiência do processo de dessulfurização, uma vez que nesta fase os compostos organossulfurados são oxidados a sulfonas e/ou sulfóxidos, permitindo assim uma transferência contínua desses organossulfurados presentes no óleo para a fase do solvente de extração.

As reações oxidativas foram iniciadas após a adição do peróxido de hidrogénio ao sistema, ou seja, após os primeiros 10 minutos da extração inicial. Por vezes foi observado uma leve diminuição da percentagem de dessulfurização no óleo modelo (figuras A3.11 – A3.20 no anexo) após a adição do oxidante, tal como já se tinha verificado no sistema ODS com os catalisadores homogêneos. Esta diferença deve-se, provavelmente, à introdução da solução aquosa do oxidante (30% de H_2O_2), que altera a polaridade do solvente de extração e provoca um reequilíbrio dos compostos de enxofre entre as duas fases do sistema ODS.

Em ambos os sistemas ODS catalisados pelos materiais $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptes@SiO}_2$ (figuras 4.1 – 4.2), verificou-se a

oxidação completa ou quase completa dos compostos de enxofre ao fim de 4 e 6 horas de reação respetivamente. Geralmente entre o período de tempo de 30 min e de 2 h observa-se um aumento acentuado na dessulfurização, possivelmente devido à atuação do oxidante.

No caso do tioanisole, ao fim de 10 minutos da fase catalítica já não se observou a presença deste substrato na fase do óleo modelo, utilizando-se ambos os catalisadores. Estes resultados reforçam a explicação de que a elevada densidade eletrónica do átomo de enxofre no tioanisole promove a sua elevada reatividade oxidativa

Quando o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ é usado como catalisador heterogêneo, é possível observar que ao fim de 2 horas, o DBT, o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT foram totalmente dessulfurizados. Por outro lado, o 1-BT foi mais difícil de remover nesta fase, necessitando de 6 h de reação para se conseguir 100% de dessulfurização.

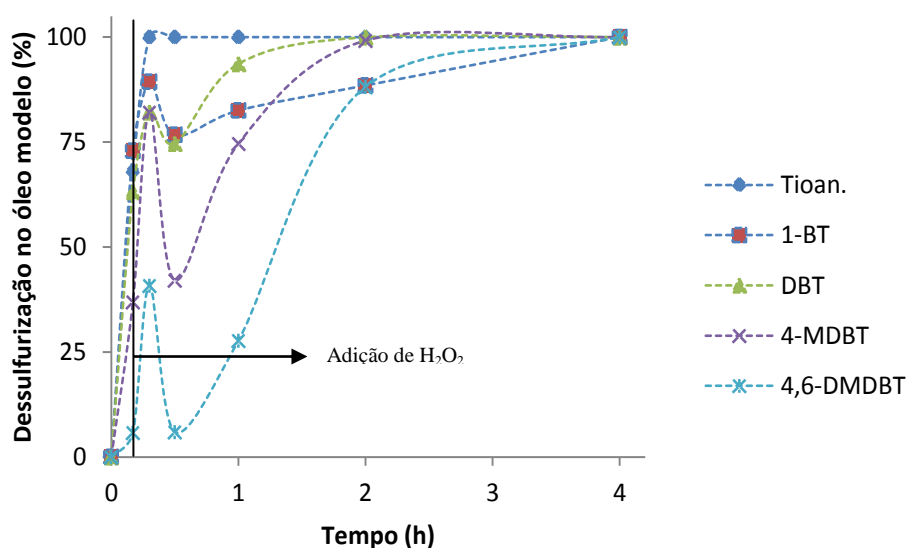


Figura 4.1 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ e 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70°C .

Na presença de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, ao fim de 4 horas de reação é possível observar que o DBT, o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT foram totalmente dessulfurizados. O 1-BT foi o único composto de enxofre que não foi completamente removido do óleo modelo ao fim desse tempo (96%), apesar de se completar a dessulfurização do óleo ao fim de 6 h.

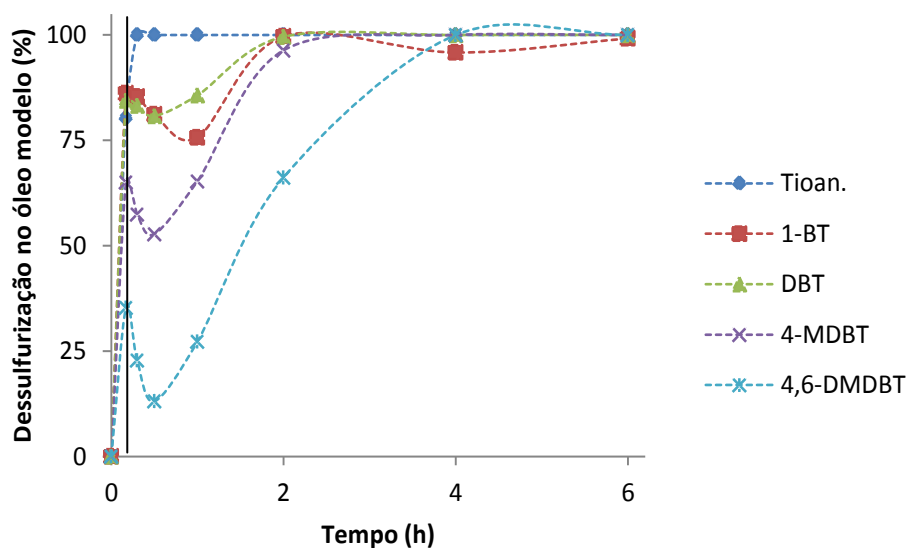


Figura 4.2 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70°C .

Comparando os perfis para a dessulfurização dos compostos de enxofre entre os dois catalisadores heterogêneos estudados, o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ demonstrou uma maior eficiência na remoção de enxofre e por conseguinte na oxidação dos compostos sulfurados. Este catalisador conseguiu dessulfurizar o DBT, 4-MDBT e o 4,6-DMT mais rapidamente do que o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ para além de ter conseguido também a dessulfurização completa do 1-BT ao fim de 4h (tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Valores de dessulfurização total durante a fase catalítica ao fim de 4 h, do óleo modelo na presença de catalisador heterogêneo, numa mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70°C .

Catalisadores heterogêneos	Dessulfurização total (%)				
	Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$	100	100	100	100	100
$\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$	100	96	100	100	100

4.2.2) Reciclagem dos catalisadores heterogêneos

Uma vez que os resultados de dessulfurização obtidos anteriormente, no 1º ciclo catalítico, com os catalisadores heterogêneos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ resultaram em dessulfurizações completas, pretende-se investigar a capacidade de reciclagem destes catalisadores em ciclos ODS consecutivos. Assim, após a dessulfurização completa do ciclo, removeu-se cada um dos compósitos e lavou-se com um solvente apropriado. Quando devidamente seco, pesou-se a massa do compósito recuperado e ajustou-se as condições em ciclos consecutivos, de forma a manter todas as condições experimentais nos ciclos.

4.2.2.1) Extração inicial

Na tabela 4.3 está representada a percentagem de extração inicial correspondentes aos vários compostos de enxofre presentes no óleo modelo aplicado no sistema ODS catalisado pelos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ durante o segundo e o terceiro ciclo.

Na presença dos dois catalisadores heterogêneos, tal como no 1º ciclo, a maior parte da extração inicial dos compostos de enxofre ocorreu no passo da extração inicial, com exceção do 4,6-DMDBT.

Da mesma forma que o 1º ciclo, após a fase da extração inicial, o óleo modelo ainda apresentava uma concentração de enxofre total superior aos níveis regulamentados para os combustíveis (450 e 477 ppm no 2º e 3º ciclo, respetivamente, na presença de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$; 309 e 222 ppm no 2º e 3º ciclo, respetivamente, na presença de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$). Assim sendo, o processo de dessulfurização necessita de um tratamento catalítico oxidativo.

Tabela 4.3 - Valores de dessulfurização na extração inicial de o óleo modelo na presença de catalisador heterogêneo, numa mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C, durante o 2º e 3º ciclo catalítico.

		Dessulfurização na extração inicial (%)				
Catalisadores heterogêneos		Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
Eu(PW₁₁)₂@ aptesSiO₂	2º ciclo	100	80	74	48	16
	3º ciclo	87	86	70	44	14
Eu(PW₁₁)₂- aptes@SiO₂	2º ciclo	87	79	70	40	24
	3º ciclo	94	64	49	14	0

4.2.2.2) Passo catalítico

Na tabela 4.4 estão representados os valores das percentagens de dessulfurização total da fase do óleo para a fase contendo a mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, na presença do catalisador heterogêneo. Os compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ demonstraram ser eficientes na extração catalítica de todos os compostos de enxofre, sem perda de atividade por mais dois ciclos consecutivos.

Tabela 4.4 - Valores de dessulfurização total durante a fase catalítica do óleo modelo ao fim de 4 h na presença de cada catalisador heterogêneo, numa mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$, com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70 °C, durante o 2º e 3º ciclo catalítico.

		Dessulfurização total (%)				
Ciclo catalítico		Tioanisole	1-BT	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
2º		100	100	100	100	100
3º		100	99	100	100	100

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam o perfil de dessulfurização para o 2º e 3º ciclo de ODS. Para o catalisador $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$, o desempenho na dessulfurização do 2º ciclo é superior ao do 1º para 2 h do processo. No entanto, a dessulfurização completa só é alcançada ao fim de 4 h. Uma ligeira perda de atividade

deste catalisador é observada no 3º ciclo, uma vez que a dessulfurização total do 1-BT só é conseguida após as 6 h do processo.

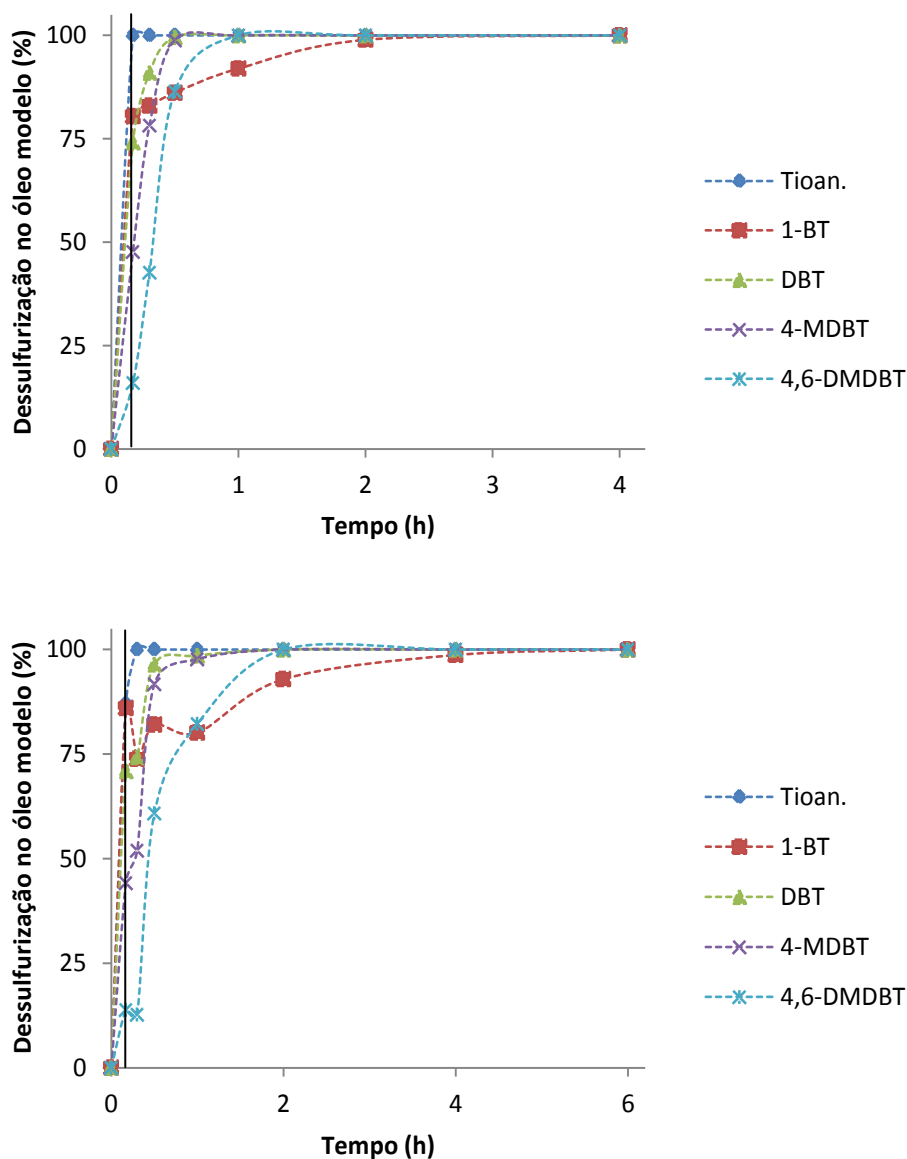


Figura 4.3 – Perfil de dessulfurização do 2º (acima) e 3º ciclo (abaixo) conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70º C .

Com o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, os 2º e 3º ciclos (figura 4.4) revelaram melhorias na dessulfurização quando comparado com o 1º ciclo (figura 4.2). Uma ligeira perda de atividade deste catalisador é observada quando se passa do 2º para o 3º ciclo, uma vez que a dessulfurização total do 1-BT só é conseguida após as 6 h do processo, tal como no 1º ciclo ODS.

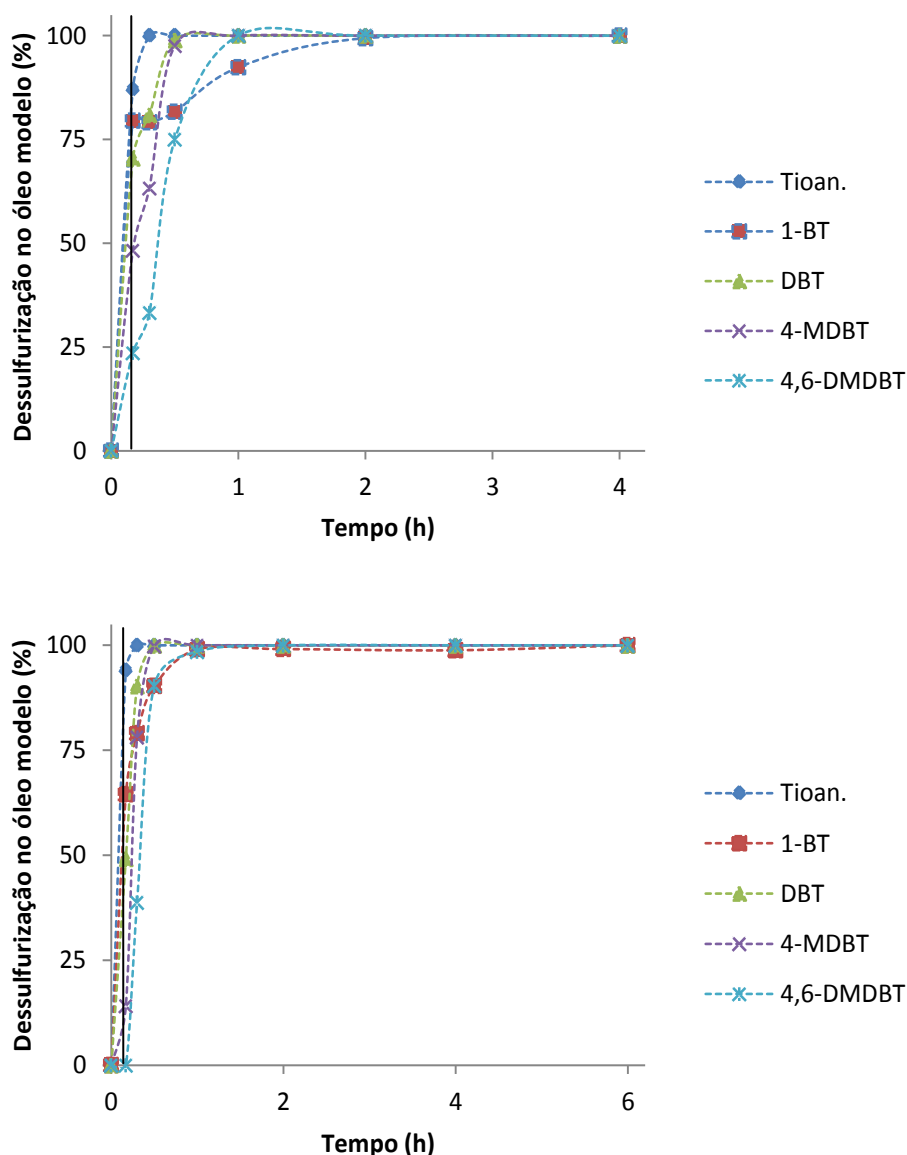


Figura 4.4 – Perfil de dessulfurização do 2º (acima) e 3º ciclo (abaixo) conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CH}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70° C.

4.2.3) Teste de lixiviação

Após se conhecer a eficiência na dessulfurização dos catalisadores heterogêneos e de se constatar a sua capacidade de reciclagem, é importante investigar o caráter heterogêneo dos mesmos. Se o caráter do catalisador não for totalmente heterogêneo, significa que o centro ativo do catalisador $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ pode desfragmentar-se da estrutura do material compósito e dissolver-se no solvente de

extração, ocorrendo uma reação catalítica homogênea em simultâneo. A lixiviação das espécies ativas ocorre quando a sua imobilização não é eficaz.

Neste trabalho, prepararam-se dois compósitos utilizando duas metodologias distintas de imobilização. O catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ é formado por nanopartículas de sílica, encontrando-se o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ no núcleo das mesmas. Por outro lado, o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ possui uma estrutura mesoporosa, onde o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ está imobilizado em toda a sua superfície, através de uma interação com o grupo funcional amina, presente na superfície. A imobilização do EuPOM pode ocorrer através de uma ligação electrostática ou covalente dada ^[10-12]. Devido à maior exposição do centro ativo EuPOM ao meio reacional no compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$, este foi o compósito selecionado para se efetuar o teste de lixiviação. Por outro lado, o tamanho das nanopartículas do compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ impossibilitou a sua filtração ou centrifugação efetiva do sistema ODS.

O sólido $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ foi separado do sistema ODS, através de uma filtração, após 10 minutos da adição de H_2O_2 , continuando-se o processo de ODS sem o sólido. A figura 4.5 compara o perfil de dessulfurização do óleo modelo na presença do catalisador heterogêneo e quando este foi removido do sistema após os primeiros 20 min (10 min de extração inicial e 10 min da fase catalítica). Após a filtração do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ verifica-se que a dessulfurização do óleo não prosseguiu, confirmando-se assim o carácter heterogêneo do mesmo e a não ocorrência da transferência de espécies ativas da superfície deste compósito para o meio reacional.

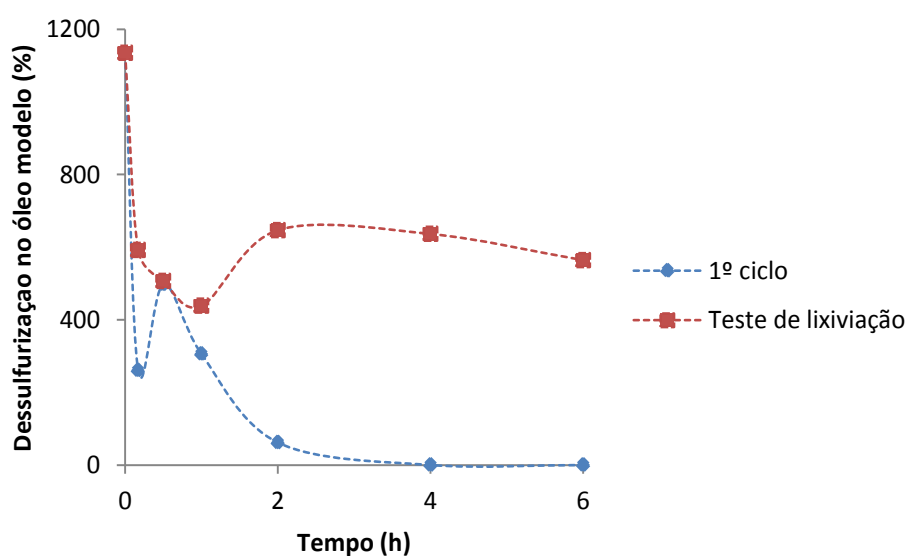


Figura 4.5 – Concentração total de S no óleo modelo durante a fase catalítica, no 1º ciclo de ODS no teste de lixiviação, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$, numa mistura de $\text{CH}_3\text{CN/BMIM}[\text{BF}_4]$ com 0,8 mmol de H_2O_2 , a 70° C .

4.3) Estabilidade dos catalisadores heterogêneos

Após a utilização dos compósitos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ em três ciclos de dessulfurização oxidativa, a sua estabilidade foi avaliada através de várias técnicas de caracterização: ICP, espectroscopia de FTIR, microscopia eletrônica de varrimento aliada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e mapeamento elementar de EDS.

4.3.1) Espectroscopia de FTIR

A caracterização por espectroscopia de FTIR dos materiais compósitos, após a sua aplicação catalítica nos sistemas de ODS, foi efetuada para confirmar a integridade do centro ativo catalítico, ou seja do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, e da sílica, através das suas bandas características. Na tabela 4.5 estão representados os valores obtidos das bandas de absorção para cada um dos compósitos após a sua utilização como catalisadores em ODS. Esta tabela apresenta a comparação dos materiais antes e após a utilização em ODS, bem como os respetivos valores encontrados na literatura.

Por comparação dos espectros de FTIR do compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ antes e após a sua utilização como catalisadores no sistema de ODS (figura 4.6), é possível verificar que este apresenta as suas bandas características após a sua utilização como catalisador, confirmando-se a presença das bandas do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e do suporte de sílica.

Um ligeiro desvio é apenas observado para a banda $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_d)$ após a utilização deste catalisador no sistema ODS. Este desvio pode estar relacionado com a interação do centro ativo com o suporte ou com o oxidante durante a reação de oxidação dos compostos de enxofre. As restantes bandas do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ não são visíveis devido à sobreposição destas com alguma bandas da sílica. No entanto, os resultados comparativos por espectroscopia de IV não são indicativos de uma alteração estrutural do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ ou alteração do suporte.

As bandas $\delta(\text{H-O})$ e $\nu_s(\text{N-H})$ não são visíveis após a utilização do compósito em sistema ODS. No entanto, estas são bandas de fraca intensidade que dependendo do ruído presente no espectro podem facilmente não ser identificadas.

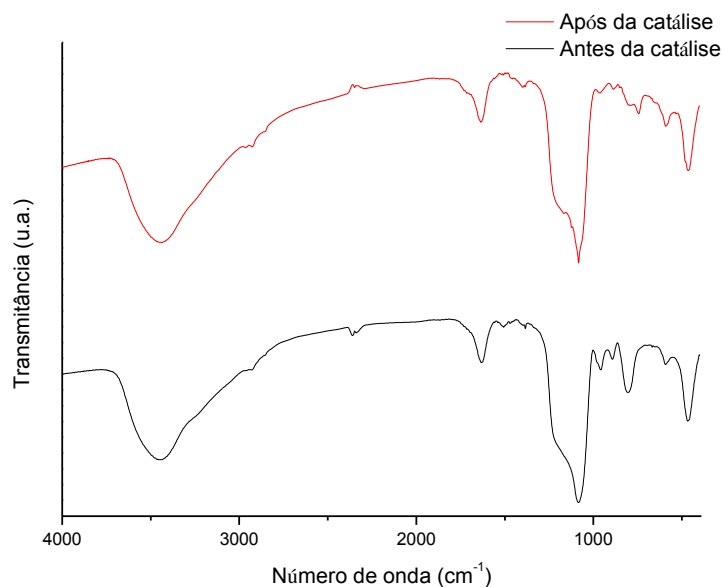


Figura 4.6 – Espectros de FTIR do composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ antes e após a sua utilização catalítica em sistemas de ODS.

No espectro de FTIR do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptes@SiO}_2$ após a sua utilização no sistema de ODS (figura 4.7), não é possível observar as bandas típicas do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ devido à sua sobreposição com as bandas de forte intensidade da sílica. O mesmo tinha sido já observado para a caracterização deste composto por espectroscopia de IV antes da sua utilização em ODS. No que diz respeito às bandas características da sílica, é possível observar alguns pequenos desvios que podem ser devidos à interação da superfície das nanopartículas de sílica com o meio reacional.

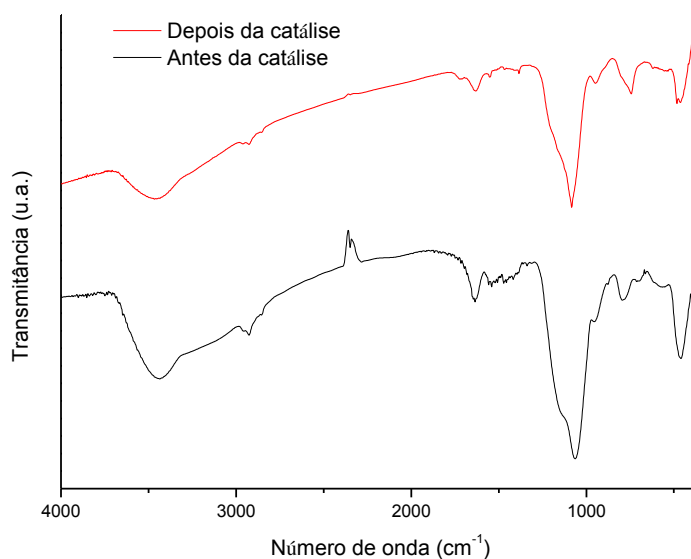


Figura 4.7 – Espectros de FTIR do composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$ antes e após a sua utilização catalítica em sistemas de ODS.

Tabela 4.5 – Bandas de absorção no FTIR dos compósitos antes e após a sua utilização em três ciclos consecutivos em sistemas de ODS.

Banda	Eu(PW ₁₁) ₂ @aptēsSBA-15		Eu(PW ₁₁) ₂ -aptēs @SiO ₂		
	Antes da catálise	Após a catálise	Antes da catálise	Após a catálise	
$\nu_{as}(W-O_b) /$ cm^{-1}	850	850	850	850	Literatura ^[13]
	893	885	*	*	Experimental
$\nu_{as}(W-O_d) /$ cm^{-1}	950	950	978	978	Literatura ^[1]
	998	964	*	*	Experimental
$\nu_s(Si-O-Si) /$ cm^{-1}	809	809	798	798	Literatura ^[1, 14]
	806	744-793	794	744	Experimental
$\nu_{as}(Si-O-Si)$ $/ cm^{-1}$	1104	1104	1044	1044	Literatura ^[1, 14]
	1084	1084	1062	1084	Experimental
$\delta (Si-O-Si) /$ cm^{-1}	470	470	438	438	Literatura ^[1, 14]
	467	465	459	482	Experimental
$\nu_s (Si-OH) /$ cm^{-1}	3454	3454	3454	3454	Literatura ^[15]
	3435	3435	3452	3465	Experimental
$\nu_{as} (Si-OH)$ $/ cm^{-1}$	971	971	971	944	Literatura ^[1, 14]
	-	-	954	947	Experimental
$\delta (H-O) /$ cm^{-1}	1700	1700	1700	1700	Literatura ^[16]
	1633	-	-	-	Experimental
$\nu_s (N-H) /$ cm^{-1}	1500 - 1550	1500 - 1550	1500 - 1550	1500 - 1550	Literatura ^[10]
	1506	-	1522	1550	Experimental

(* - bandas do Eu(PW₁₁)₂ e da sílica que estão sobrepostas)

4.3.2) SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS

A morfologia e a composição química dos materiais Eu(PW₁₁)₂@aptēsSBA-15 e Eu(PW₁₁)₂-aptēs@SiO₂, após serem usados enquanto catalisadores heterogêneos nos três ciclos catalíticos, foram investigadas por microscopia eletrônica de varrimento, espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento elementar de EDS.

As imagens de SEM obtidas para o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ (figura 4.8) demonstram que as partículas alongadas de sílica permanecem bem definidas e mantêm a mesma morfologia após os três ciclos consecutivos. No entanto, o alinhamento e a orientação num determinado sentido não se mantiveram possivelmente devido à força exercida pela agitação magnética durante as reações. Pela análise por elétrons retrodifundidos, verifica-se que existem pequenas zonas com uma tonalidade de cor mais clara, características de elementos com números atômicos maiores como o tungstênio e o európio, ao contrário do observado no material antes da utilização que apresentava uma distribuição homogênea desses elementos.

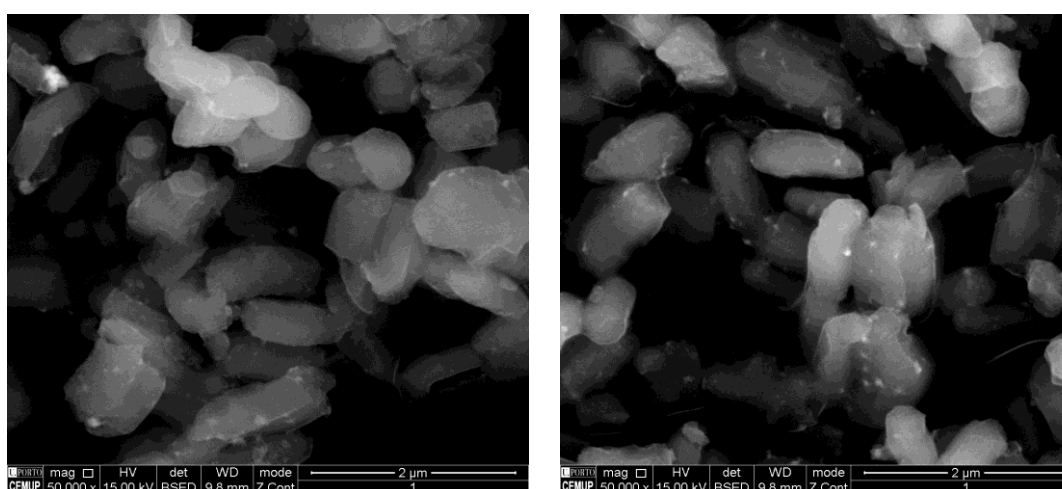


Figura 4.8 – Imagens de SEM do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ após os três ciclos catalíticos em sistemas de ODS.

Na figura 4.9 encontra-se o espectro de energia dispersiva realizado nas pequenas zonas mais claras, no qual é possível identificar o tungstênio, o fósforo e o európio, ao contrário do espectro das partículas que compõem maioritariamente o material, em que esses elementos estão em déficit ou são praticamente inexistentes. Esta distribuição heterogênea, não observada antes da utilização do composto no sistema ODS, pode ser indicativo de uma reorganização ou alteração ocorrida na superfície do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ durante o processo ODS.

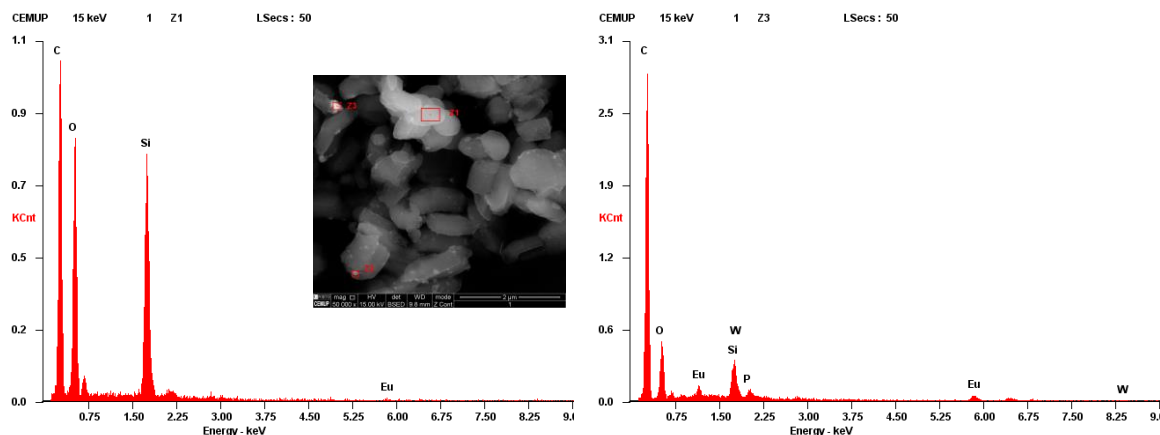


Figura 4.9 - Espectros de EDS das partículas que compõem maioritariamente o material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ (esquerda, zona 1) e das zonas mais claras (direita, zona 3).

A figura 4.10 representam as imagens de SEM do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ e demonstram que as partículas esféricas mantêm a mesma morfologia após a sua utilização em três ciclos consecutivos de ODS. Pelas imagens de SEM verificou-se que o tamanho médio da nanoesferas diminuiu após a aplicação do composto. Uma pequena alteração da morfologia superficial das nanopartículas de maior tamanho é observada, apresentando estas alguma rugosidade provocada provavelmente pela interação com o meio reacional.

Através da análise por elétrons retrodifundidos, verifica-se que as esferas que apresentam rugosidade têm uma maior quantidade de európio e tungsténio, uma vez que possuem uma tonalidade de cor mais clara, que é caraterístico de elementos com maior número atómico, o que também tinha sido já observado por análise de SEM antes da sua utilização em ODS.

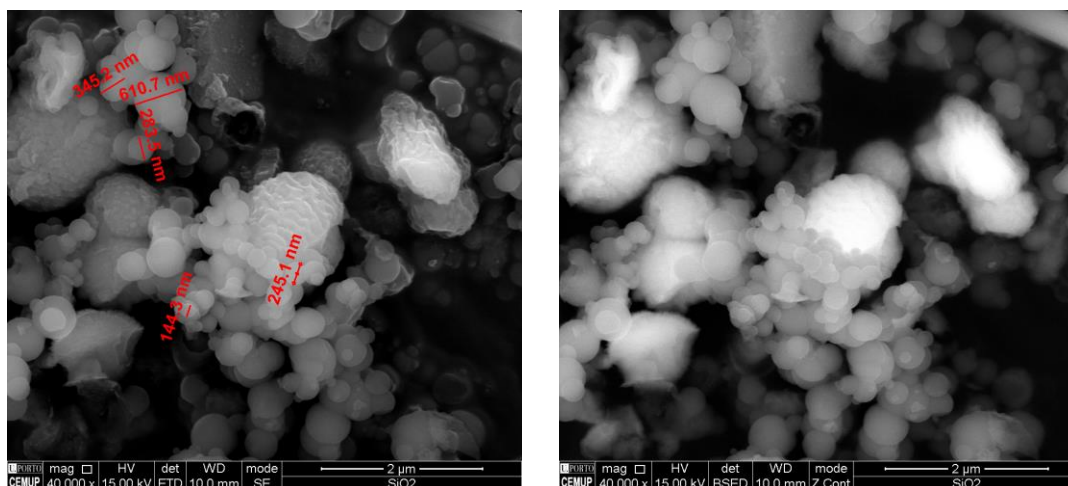


Figura 4.10 – Imagens de SEM do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$ após os três ciclos catalíticos em sistemas de ODS.

Na figura 4.11 encontram-se os espectros de energia dispersiva obtidos para as partículas de maior e menor tamanho do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$, após os três ciclos de ODS. Comparando os dois espectros, os elementos W, O e Eu são ligeiramente mais abundantes nas partículas de maior tamanho. Esta distribuição tinha sido já observada antes da utilização do material em ODS.

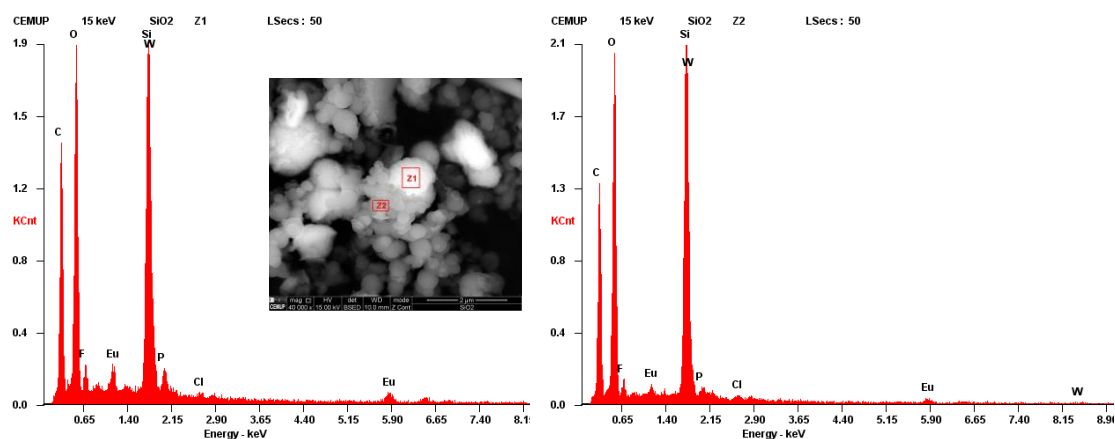


Figura 4.11 - Espectros de EDS das partículas de maior (esquerda, zona 1) e menor (direita, zona 3) tamanho do material composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-apt@SiO}_2$.

As imagens de mapeamento elemental de EDS efetuado na região selecionada do material após os três ciclos catalíticos (Figura 4.12) mostram uma distribuição uniforme e uma dispersão homogênea do polioxometalato no suporte sólido, tal como se verificou no material antes de ser usado nos sistemas de ODS. Os sinais relativos

ao tungstênio, fósforo e európio (Figura 4.30 W, P e Eu) reforçam a presença do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ nas esferas de sílica (Figura 4.30 Si).

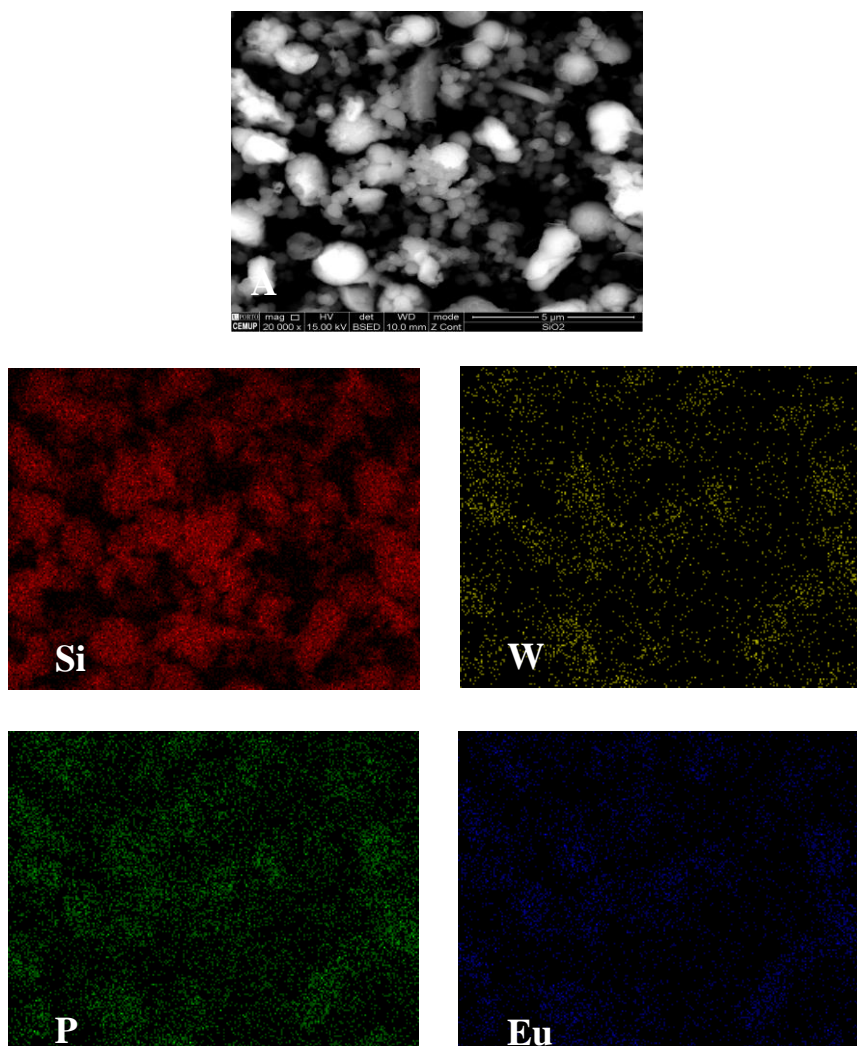


Figura 4.12 – Mapeamento elemental de EDS do silício (Si), tungstênio (W), fósforo (P) e európio (Eu) efetuado na região (A) do material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ após aplicação como catalisador em três ciclos consecutivos em ODS.

4.4) Considerações finais para os sistemas ODS com catalisadores heterogêneos

Com base no método desenvolvido para os sistemas de ODS, os catalisadores heterogêneos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{@aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$ mostraram ser eficientes na remoção dos compostos de enxofre tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT do óleo modelo. Estes catalisadores sólidos apresentam a vantagem de ser facilmente reciclados, para além de serem eficientes no desempenho da

dessulfurização do óleo modelo por três ciclos catalíticos consecutivos, usando-se como solvente de extração a mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$.

O desempenho dos catalisadores heterogêneos $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, na dessulfurização do óleo modelo e na oxidação paralela dos vários componentes de enxofre, permitiu dessulfurizar por completo os vários compostos de enxofre do óleo, após 4 h na presença do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ e após 6 h com $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$.

Comparando-se a eficiência destes compósitos com o catalisador homogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ (o centro ativo dos compósitos estudados), verifica-se que estes apresentam eficiências muito semelhantes, mesmo em vários ciclos de reciclagem catalítica.

O estudo de lixiviação realizado utilizando-se o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@ \text{aptesSBA-15}$ revelou que este catalisador tem um caráter heterogêneo, não ocorrendo dessulfurização após a sua remoção do sistema de ODS.

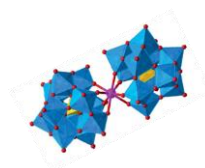
O estudo de estabilidade por espectroscopia de FTIR, SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS, efetuado após a utilização dos compósitos em três ciclos de ODS, revelou que os mesmos não apresentam decomposição aparente.

4.5) Referências

- [1] Nogueira, L. S.; Ribeiro, S.; Granadeiro, G. M.; Pereira, E.; Feio, G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 9518.
- [2] Ribeiro, S.; Granadeiro, C. M.; Silva, P.; Almeida Paz, F. A.; Biani, L.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Catalysis Science & Technology*, **2013**, 3, 2404.
- [3] Xu, J.; Zhao, S.; Chen, W.; Wang, M.; Song, Y.-F.; *Chemistry - A European Journal*, **2012**, 18, 4775.
- [4] Komintarachat, C; Trakarnpruk, W.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **2006**, 45, 1853.
- [5] Te, M.; Fairbridge, C; Ring, Z.; *Applied Catalysis A*, **2001**, 219, 267.
- [6] Jiang, X.; Li, H.; Zhu, W.; He, L.; Shu, H.; Lu, L.; *Fuel*, **2009**, 88, 431.
- [7] Rezvani, M.A.; Shojaie, A.F.; Loghmani, M.H.; *Catalysis Communications*, **2012**, 25, 36.
- [8] Zhu, W.; Huang, W.; Li, H; Zhang, M.; Jiang, W.; Chen, G.; Han, C.; *Fuel Processing Technology*, **2011**, 92, 1842.
- [9] Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K.; *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 411.
- [10] Balula, S.S.; Santos, I.C.M.S.; Cunha-Silva, L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Cavaleiro, J.A.S.; Castro, B.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Today*, **2013**, 203, 95.
- [11] Guo, Y.H.; Hu, C.W.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 262, 136.
- [12] Gamelas, J.A.F.; Evtuguin, D.V.; Esculcas, A.P.; *Transition Metal Chemistry*, **2007**, 32, 1061.
- [13] Neves, C. S.; Granadeiro, C. M.; Cunha-Silva, L.; Ananias, D.; Gago, S.; Feio, G.; Carvalho, P. A.; Eaton, P.; Balula, S. S., Pereira, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 16, 2877.
- [14] Pizzio, L.R.; Cáceres, C V.; Blanco, M.N.; *Applied Surface Science*, **1999**, 151, 91.
- [15] Gao, J.; Zhang, X.; Yang, Y.; Ke, J.; Li, X.; Zhang, Y.; Tan, F.; Chen, J.; Quan, X.; *Chem. Asian J.*, **2013**, 8, 934.
- [16] Julião, D.C.S.N.; *Novos catalisadores heterogêneos contendo polioxometalatos: preparação e aplicação catalítica*, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, **2013**.

Capítulo 5)

Parte experimental



5)	Parte experimental	103
5.1)	Sínteses dos polioxometalatos	105
5.1.1)	Síntese do $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$	106
5.1.2)	Síntese do $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$	106
5.1.3)	Síntese do $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	107
5.1.4)	Síntese do $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$	107
5.1.5)	Preparação do $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$	108
5.2)	Síntese dos materiais compósitos	108
5.2.1)	Preparação do compósito $Eu(PW_{11})_2@aptSBA-15$	109
5.2.1.1)	Funcionalização do SBA-15 pelo método <i>post-grafting</i>	109
5.2.1.2)	Imobilização do $Eu(PW_{11})_2$ no suporte sólido $aptSBA-15$	109
5.2.2)	Preparação das nanopartículas de sílica $Eu(PW_{11})_2-apt@SiO_2$	110
5.3)	Aplicação catalítica em oxidação	111
5.3.1)	Curvas de calibração	111
5.3.2)	Reações de oxidação dos compostos organossulfurados catalisada por $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$	111
5.4)	Aplicação em sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS)	112
5.4.1)	Catálise homogénea	112
5.4.2)	Catálise heterogénea	112
5.4.2.1)	Reciclagem dos catalisadores heterogéneos	113
5.4.2.2)	Teste de lixiviação para o sistema ODS catalisado por $Eu(PW_{11})_2@aptSBA-15$	114
5.5)	Referências	115

Neste capítulo são apresentados os procedimentos para as sínteses dos európio(III)-polioxometalatos (EuPOMs) derivados da estrutura de Keggin (i e ii) e de Linqvist (iii e iv):

- i) $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$ e $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$;
- ii) $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$;
- iii) $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$;
- iv) $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$.

O polianião $[Eu(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$ foi posteriormente imobilizado em sílica, recorrendo-se a dois métodos diferentes:

- a) imobilização numa sílica mesoporosa SBA-15 previamente funcionalizada por *post-grafting* com 3-(aminopropil)triethoxissilano (aptés);
- b) encapsulação em nanopartículas de sílica utilizando-se o método de núcleo híbrido com uma ligação funcional orgânico-inorgânica.

Após a síntese dos EuPOMs e a preparação dos compósitos, descrevem-se os procedimentos efetuados para as reações de oxidação e de dessulfurização oxidativa.

5.1) Sínteses dos polioxometalatos

Reagentes e solventes

Para a síntese dos EuPOMs utilizou-se tungstato de sódio di-hidratado ($\geq 99,0\%$; SIGMA-ALDRICH), molibdato de sódio di-hidratado (VWR), di-hidrogenofosfato de sódio dihidratado (SIGMA-ALDRICH), metasilicato de sódio pentahidratado ($\geq 97,0\%$; SIGMA-ALDRICH), cloreto de európio hidratado (99,9%; Alfa Aesar), ácido nítrico (65%; MERCK), ácido acético glacial (100%; MERCK), ácido hidrocloreídrico (~37%, Fisher Chemical), cloreto de potássio ($\geq 99\%$; MERCK), cloreto de sódio (VWR), brometo de tetrabutilamónio (MERCK-Schuchardt) e etanol (95%; Fisher).

5.1.1) Síntese do $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$

O sal de potássio do composto de európio em ponte foi preparado segundo o procedimento indicado na literatura ^[1].

Preparação do precursor $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot xH_2O$

Dissolveram-se 7,31 g (22 mmol) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ e 0,34 g (2,2 mmol) de $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ em 15 mL de água, levando-se a solução sob aquecimento, em agitação, num intervalo de temperatura entre 80-90°C. Ajustou-se o pH a 4,76 (o valor ideal é 4,8) com ácido nítrico gota a gota. Posteriormente, a solução foi aquecida (80-90 °C) sob agitação até que o seu volume fosse reduzido a metade. Adicionaram-se à solução em agitação sais de KCl e etanol para induzir a precipitação dos sólidos. Finalmente, filtrou-se o precipitado, lavou-se com etanol, secou-se por sucção e colocou-se no exsiccador.

Preparação do $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$

Dissolveu-se 5,45 g (1,74 mmol) do precursor obtido anteriormente em 25 mL de H_2O e adicionou-se uma solução aquosa de 1,28 g de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (3,48 mmol em 15 mL) gota à gota. A mistura foi agitada durante 1 hora a 90 °C. Adicionaram-se sais de KCl à solução sob agitação e após arrefecida, filtrou-se o precipitado, lavou-se com etanol, secou-se por sucção e colocou-se no exsiccador.

5.1.2) Síntese do $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$

O sal de potássio do composto tungstosilicato mono-substituído por európio foi preparado segundo o procedimento indicado na literatura ^[2 e 3].

Preparação do precursor $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}] \cdot mH_2O$

Dissolveram-se 0,12 g (0,56 mmol) de $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ em 1,10 mL de água, à temperatura ambiente, em agitação (solução A). Preparou-se uma solução B com 2,00 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ dissolvida em 3,30 mL de água em ebulição sob agitação. A esta solução adicionou-se uma solução de HCl a 4 M (2 mL) gota à gota durante 30 minutos, sob agitação vigorosa. De seguida adicionou-se à solução A a solução B. Ajustou-se o pH entre 5 - 6 através da adição de 600 µL de HCl a 4 M. A solução foi mantida à ebulição durante 1 hora, sendo posteriormente arrefecida à temperatura ambiente e filtrada para remover impurezas não dissolvidas na solução. Adicionaram-

se 2 g de KCl à solução sob agitação até formar o precipitado. Finalmente filtrou-se o precipitado, lavou-se com duas porções de 600 µL de solução de KCl (1 M), secou-se por sucção e colocou-se no exsiccador.

Preparação do $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$

Dissolveu-se o precursor $K_8[\alpha-SiW_{11}O_{39}] \cdot mH_2O$ numa quantidade mínima de água recorrendo-se a aquecimento. Preparou-se uma solução aquosa de 0,35 g de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,41 mmol) no mínimo de água, que se adicionou posteriormente à solução anterior, gota à gota sob agitação durante 30 minutos a 50 °C. De seguida adicionou-se KCl à solução sob agitação para formar um precipitado, à qual se adicionou algumas gotas de etanol para promover a precipitação. Finalmente filtrou-se o precipitado, lavou-se com porções de etanol, secou-se por sucção e colocou-se no exsiccador.

5.1.3) Síntese do $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$

O sal de sódio decatungstato coordenado ao európio foi preparado segundo o procedimento indicado na literatura ^[4].

Dissolveram-se 5,01 g (15,2 mmol) de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ em 7,0 mL de água e ajustou-se o pH a 7,0 com ácido acético glacial gota a gota. A solução foi aquecida a 90 °C e, posteriormente, adicionou-se uma solução quente de 0,56 g de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (1,52 mmol) em 2 mL de água gota a gota e uma solução de 1,02 g de NaCl (17,5 mmol) em 8 mL de água. A mistura foi colocada sob agitação durante 30 minutos a 90 °C, sendo de seguida arrefecida à temperatura ambiente. Colocou-se a mistura no frigorífico durante 3 dias. Após esse período de tempo, o precipitado obtido foi filtrado por sucção, lavado com etanol e colocado no exsiccador.

5.1.4) Síntese do $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$

O sal de sódio decamolibdato coordenado ao európio foi preparado segundo o procedimento indicado na literatura ^[4].

Dissolveram-se 3,98 g (16,4 mmol) de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ em 7,0 mL de água e ajustou-se o pH a 7,0 com ácido acético glacial gota a gota. A solução foi aquecida a 90 °C e, posteriormente, adicionou-se uma solução quente de 0,60 g de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$

(1,64 mmol) em 2 mL de água gota a gota e uma solução de 1,13 g de NaCl (19,3 mmol) em 8 mL de água. A mistura foi colocada sob agitação durante 30 minutos a 90 °C, sendo de seguida colocada no frigorífico durante 1 hora. Após esse período de tempo, o precipitado obtido foi filtrado por sucção, lavado com etanol e colocado no exsiccador.

5.1.5) Preparação do $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$

Dissolveu-se o composto $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ na quantidade mínima de água quente. Após o arrefecimento à temperatura ambiente da solução contendo o EuPOM, adicionou-se TBABr até se formar um precipitado. Filtrou-se o precipitado, lavou-se com água, secou-se por sucção e colocou-se no exsiccador.

5.2) Síntese dos materiais compósitos

Os materiais compósitos foram preparados através de dois métodos diferentes, usando o mesmo polioxometalato, o sal de potássio do $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ ($\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$):

a) Imobilização em sílica mesoporosa hexagonal SBA-15. Esta foi preparada seguindo-se um procedimento com montagem não iónica sob condições ácidas ^[5]. A sua funcionalização foi efetuada por *post-grafting* ^[6], com um grupo funcional adequado para a imobilização do EuPOM ^[7] de forma a originar o compósito $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$.

b) Encapsulação em nanopartículas de sílica utilizando-se o método de um núcleo híbrido com uma ligação funcional orgânica/inorgânica. Por este método prepararam-se partículas esféricas $\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{-aptes@SiO}_2$ seguindo-se o procedimento indicado na literatura ^[8].

Reagentes e solventes

Para a preparação dos materiais compósitos utilizou-se Pluronic P-123 (SIGMA-ALDRICH), (3-aminopropil)triethoxissilano (aptes; 99,0%; SIGMA-ALDRICH), tetraetilortossilicato (99,0%; SIGMA-ALDRICH), ácido hidrocloreídrico (~37%; Fisher Chemical), amoníaco (em solução 25%; MERCK), tolueno anidro (99,8%; SIGMA-ALDRICH), tolueno seco (Merck) e etanol (95%; Fisher Chemical).

5.2.1) Preparação do composto $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$

Síntese do suporte SBA-15 mesoporosa segundo uma montagem não iónica sob condições ácidas

Dissolveram-se 2 g de Pluronic P123 em 60 mL de uma solução aquosa de HCl a 2 M e 15 mL de água destilada sob agitação. Adicionaram-se 4,7 mL de TEOS (21 mmol) gota a gota e aqueceu-se a mistura a 40 °C durante 24 horas. Ao fim deste período, aqueceu-se a mistura dentro de teflons em autoclaves a 100 °C durante 24 horas num forno. Finalmente o composto foi filtrado e calcinado a 500 °C durante 5 horas para remover o template.

5.2.1.1) Funcionalização do SBA-15 pelo método *post-grafting*

Começou-se por ativar 1 g do SBA-15 a 100 °C e 70 mbar. Durante 24 horas efetuou-se o refluxo do suporte, juntamente com aptes (0,005 mmol), em tolueno anidro previamente tratado com purga de azoto de modo a remover possíveis moléculas de água presentes no solvente anidro. Filtrou-se o suporte funcionalizado (aptesSBA-15), lavou-se com tolueno e deixou-se secar no exsiccador.

5.2.1.2) Imobilização do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ no suporte sólido aptesSBA-15

Dissolveu-se 1 g do $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,17 mmol) na mínima quantidade de água e adicionou-se 0,5 g de aptesSBA-15, deixando-se a mistura a agitar durante 24 horas à temperatura ambiente.

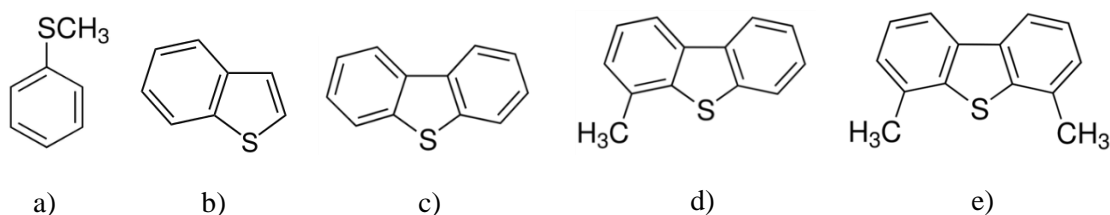
5.2.2) Preparação das nanopartículas de sílica $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$

Dissolveu-se 0,108 mmol de $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de água, adicionou-se 0,15 mL de aptes (0,64 mmol) e deixou-se sob agitação à temperatura ambiente durante um intervalo de 2 horas de modo a formar os núcleos híbridos de ligação funcional orgânica/inorgânica através de reações espontâneas. Após esse intervalo, adicionaram-se 8,75 mL de etanol, 0,28 mL de TEOS (1,2 mmol) e 1,5 mL de amoníaco à solução sob agitação. No dia seguinte, após 24 horas, centrifugou-se a

solução, lavou-se duas vezes com uma mistura 1:1 de etanol/água e deixou-se secar no exsiccador.

5.3) Aplicação catalítica em oxidação

Nas reações de oxidação testaram-se cinco substratos diferentes, o tioanisole, 1-benzotiofeno (1-BT), o dibenzotiofeno (DBT), o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) (esquema 2.1), usando-se um único catalisador homogéneo, o $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ (PW_{11}), de modo a otimizar o sistema catalítico quanto à quantidade de agente oxidante, o H_2O_2 , a 70 °C para posteriormente usar nas reações em sistemas de dessulfurização oxidativa. O catalisador [PW_{11}] não foi preparado, tendo sido cedido pela Mestre Susana Ribeiro do grupo de investigação.



Esquema 2.1 – Compostos organossulfurados usados nas reações catalíticas de oxidação: a) tioanisole, b) 1-benzotiofeno, c) dibenzotiofeno, d) 4-metildibenzotiofeno e e) 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Reagentes e solventes

Para as reações de oxidação utilizou-se tioanisole ($\geq 99,0\%$; SIGMA-ALDRICH), 1-benzotiofeno ($\geq 95,0\%$; Fluka), dibenzotiofeno (98%; SIGMA-ALDRICH), 4-metildibenzotiofeno (96%; SIGMA-ALDRICH), 4,6-dimetildibenzotiofeno (97%; Alfa Aesar), *n*-octano (98%; SIGMA-ALDRICH), acetonitrilo (Fisher Chemical), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (SIGMA-ALDRICH), e solução de peróxido de hidrogénio (30%; SIGMA-ALDRICH), tetradecano ($\geq 99,0\%$; SIGMA-ALDRICH), acetato de etilo (Fisher Scientific) e dimetilsulfóxido absoluto; ($\geq 99,5\%$, SIGMA-ALDRICH).

5.3.1) Curvas de calibração

Para determinar a conversão de substrato em produto nas reações catalíticas efetuadas ao longo deste trabalho, foi necessário proceder à calibração da reação, através da adição de um composto padrão (tetradecano). Nas figuras A 3.1-A 3.5 no anexo estão representadas as curvas de calibração de cada um dos compostos de enxofre estudados numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

Prepararam-se cinco soluções com quantidades diferentes (0,01; 0,02; 0,1; 0,2 e 1 mmol) para cada um dos compostos sulfurados em acetato de etilo num balão volumétrico de 2 mL, com 13 μ L de tetradecano.

5.3.2) Reações de oxidação dos compostos organossulfurados catalisada por $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

Preparou-se uma mistura reacional com 3 μ mol de PW_{11} , 1 mL de CH_3CN , 0,5 mmol de substrato e 227 ou 113 μ L de peróxido de hidrogénio (2 ou 1 mmol, respetivamente) num reator catalítico, e levou-se sob agitação à temperatura constante de 70 °C. Retirou-se uma alíquota ao fim de 10 minutos para um *ependorf* e centrifugou-se. Nas reações de oxidação do DBT e do 4-MDBT, foi necessário diluir-se a alíquota em 100 μ L de dimetilsulfóxido devido à precipitação do produto da reação. Repetiu-se este passo ao fim de 30 minutos, 1 hora, 3 horas, 6 horas e 24 horas. Por fim determinou-se a conversão em percentagem do substrato em produto, com base nas calibrações previamente realizadas em 5.3.1).

5.4) Aplicação em sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS)

Nas reações em sistemas de dessulfurização oxidativa preparou-se um óleo modelo, designado de solução sotck, contendo os cinco substratos usados nas reações de oxidação (tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT) em 5.3.2). Os catalisadores homogéneos estudados foram os polioxometalatos preparados em 5.1): $\text{K}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{TBA}_7\text{H}_4[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{39}]$, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Os catalisadores heterogéneos

estudados foram os compósitos preparados em 5.2): $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$.

5.4.1) Catálise homogénea

Preparou-se uma mistura reacional com 3 μmol de EuPOM, 1 mL de solvente de extração (CH_3CN ou uma mistura de 1:1 de acetonitrilo/tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMIM}[\text{BF}_4]$)) e 1 mL de óleo modelo contendo aproximadamente 200 ppm de enxofre de cada substrato num reator catalítico e levou-se sob agitação a uma temperatura constante de 70 °C. Retirou-se uma alíquota de 10 μL da fase do óleo modelo ao fim de 10 minutos para um *eppendorf* e dilui-se com 10 μL de solução padrão de 0,1 M de tetradecano em acetato de etilo. Adicionou-se 90 μL de peróxido de hidrogénio (~1 mmol) à mistura reacional, retirou-se uma alíquota, repetindo-se os mesmos passos de antes da adição de H_2O_2 . Repetiu-se este passo ao fim de 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 6 horas. Por fim determinou-se a conversão do substrato em produto, com base nas curvas de calibração determinadas para cada um dos compostos de enxofre (figuras A 3.1 – A 3.5 no anexo).

5.4.2) Catálise heterogénea

Preparou-se uma mistura reacional com uma quantidade de compósito contendo 3 μmol de EuPOM (47 e 72 mg de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ e $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@ \text{SiO}_2$, respetivamente), 1 mL de solvente de extração (mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$) e 1 mL de óleo modelo num reator catalítico, e levou-se sob agitação à temperatura constante de 70 °C. O restante procedimento da reação é semelhante ao procedimento da catálise homogénea. No final da reação, o catalisador foi recuperado e lavado com acetonitrilo para posterior reutilização.

5.4.2.1) Reciclagem dos catalisadores heterogéneos

Segundo ciclo

Preparou-se uma mistura reacional com a massa que restou de material do primeiro ciclo catalítico, ajustou-se o volume de solvente, óleo modelo, H_2O_2 e

prosseguiu-se da mesma forma que o procedimento da catálise heterogénea apresentado em 5.4.2.

Terceiro ciclo

Preparou-se uma mistura reacional com a massa que restou de material do segundo ciclo catalítico, ajustou-se o volume de solvente, óleo modelo e H_2O_2 e prosseguiu-se da mesma forma que o procedimento da catálise heterogénea ao longo da reação.

5.4.2.2) Teste de lixiviação para o sistema ODS catalisado por $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ @aptasSBA-15

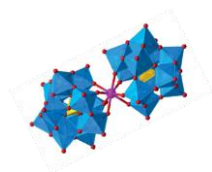
Preparou-se o sistema ODS com uma quantidade de $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ @aptasSBA-15 contendo de 3 μmol de EuPOM, 1 mL de solvente de extração (mistura de 1:1 de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$) e 1 mL de óleo modelo, e levou-se sob agitação à uma temperatura constante de 70 °C. Ao fim de 10 minutos adicionou-se 90 μL de peróxido de hidrogénio (0,8 mmol). Retirou-se uma alíquota de 10 μL da fase do óleo modelo para um *ependorf* após 10 minutos e dilui-se em 10 μL de solução padrão de 0,1 M de tetradecano em acetato de etilo. Filtrou-se o material sólido do sistema ODS com um filtro de 0,2 μm . À parte líquida do sistema de ODS prosseguiu-se a sua análise de dessulfurização. Assim, ao fim de 30 minutos da adição de H_2O_2 retirou-se uma alíquota do óleo e procedeu-se à sua análise por cromatografia gasosa. Repetiu-se este passo ao fim de 1 hora, 2 horas, 4 horas e 6 horas.

5.5) Referências

- [1] Neves, C. S.; Granadeiro, C. M.; Cunha-Silva, L.; Ananias, D.; Gago, S.; Feio, G.; Carvalho, P. A.; Eaton, P.; Balula, S. S., Pereira, E.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, 16, 2877.
- [2] Tézé, A.; Hervé, G.; *Inorganic Syntheses*, **1990**, 27, 85.
- [3] Julião, D.C.S.N.; *Relatório de Projecto*, Universidade do Porto, **2011**.
- [4] Granadeiro, C.M.; *Tese de Doutoramento*, Universidade de Aveiro, **2010**.
- [5] Zhao, D.Y.; Feng, J.L.; Huo, Q.S.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Science*, **1998**, 279, 548.
- [6] Pereira, C.; Biernacki, K.; Rebelo, S.L.H.; Magalhães, A.L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 312, **2009**, 53.
- [7] Balula, S.S.; Santos, I.C.M.S.; Cunha-Silva, L.; Carvalho, A.P.; Pires, J.; Freire, C.; Cavaleiro, J.A.S.; Castro, B.; Cavaleiro, A.M.V.; *Catalysis Today*, **2013**, 203, 95.
- [8] Nogueira, L. S.; Ribeiro, S.; Granadeiro, G. M.; Pereira, E.; Feio, G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S.; *Dalton Transactions*, **2014**, 43, 9518.

Capítulo 6)

Considerações finais



Este trabalho de Mestrado teve como principal objetivo o *design* de sistemas de dessulfurização oxidativa (ODS) eco-sustentáveis, utilizando-se um óleo modelo contendo vários compostos de enxofre representativos dos compostos de mais difícil remoção dos combustíveis pelo processo de hidrodessulfurização em prática nas refinarias. Os polioxometalatos incorporando európio (EuPOMs) na sua estrutura, foram os centros ativos catalíticos eleitos para catalisar as reações de oxidação. O peróxido de hidrogénio como oxidante e a presença de um líquido iónico como solvente de extração mostraram melhorar a eficiência catalítica dos sistemas ODS e permitiram que se conseguisse alcançar a dessulfurização total do óleo modelo após 4 h do processo.

Os EuPOMs preparados neste trabalho foram os heteropolianiões derivados do tipo Keggin lacunar, coordenados ao ião lantanídeo Eu^{3+} , em ponte $\text{X}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ ($\text{X} = \text{K}$ e TBA) e o mono-substituído $\text{K}_5[\text{SiW}_{11}\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{O}_{39}]$. Outra família de EuPOMs derivados do tipo Lindqvist foram também preparados, $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{M}_5\text{O}_{18})_2]$ ($\text{M} = \text{W}$ ou Mo). Os EuPOMs derivados do tipo Keggin e Lindqvist foram caracterizados por várias técnicas: espectroscopia de UV-visível, espectroscopia de FTIR-ATR, RMN de ^{31}P , espectrometria de massa, termogravimetria, EDS e propriedades óticas sobre a luminescência.

Antes da aplicação dos EuPOMs em sistemas ODS, procedeu-se ao estudo preliminar catalítico usando como catalisador homogéneo o $\text{TBA}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$, em reação de oxidação de vários compostos sulfurados: tioanisole, 1-benzotiofeno (1-BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), na presença de CH_3CN , a 70°C e variando-se as quantidades H_2O_2 entre 1 mmol e 2 mmol. Nestes estudos verificou-se que a oxidação dos vários compostos de enxofre dependiam da quantidade de oxidante, obtendo-se uma conversão de 100% para todos os compostos após 6 h de reação, na presença de 2 mmol de H_2O_2 . Para todas as reações de oxidação obteve-se 100% de seletividade para a respetiva sulfona. A reatividade dos vários compostos variou da seguinte forma: tioanisole > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > 1-BT.

Posteriormente realizaram-se estudos em sistema de ODS, utilizando como catalisadores homogéneos os EuPOMs, um óleo modelo com vários compostos de enxofre (aproximadamente 1200 ppm de enxofre total, representado por tioanisole, 1-BT, DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT) em *n*-octano, que simula um combustível tratado por hidrodessulfurização. Estes estudos de ODS foram realizados utilizando-se três

diferentes solventes de extração: acetonitrilo, o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM[BF₄]) e a mistura 1:1 CH₃CN/BMIM[BF₄], na presença de 0,8 mmol de H₂O₂, a 70 °C. Os EuPOMs demonstraram ser catalisadores homogêneos eficientes para a dessulfurização do óleo modelo. Os melhores resultados foram obtidos utilizando-se como solvente de extração a mistura de CH₃CN/BMIM[BF₄] (1:1) na presença do K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂], com o qual se obteve dessulfurização completa do óleo ao fim de 4 h do processo. Utilizando-se o acetonitrilo como solvente de extração, a eficiência dos EuPOMs foi largamente inferior, com exceção do TBA₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂]. Este último sistema, revelou ser o único em que ocorreu dessulfurização completa para todos os compostos de enxofre, à exceção do 1-BT.

Como o K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] (Eu(PW₁₁)₂) foi o EuPOM com melhor atividade catalítica nos sistemas de ODS, este foi o composto eleito para preparar os catalisadores heterogêneos através da sua imobilização em sílica. Duas diferentes metodologias foram seguidas de forma a prepararem-se dois compósitos de sílica funcionalizada com o organossilano 3-(aminopropil)triethoxissilano (aptes):

- i) Eu(PW₁₁)₂@aptesSBA-15; o EuPOM foi imobilizado na superfície de uma sílica mesoporosa previamente funcionalizada por *post-grafting* com aptes (aptesSBA-15);
- ii) Eu(PW₁₁)₂-aptes@SiO₂; o EuPOM foi imobilizado num núcleo híbrido funcional orgânico/inorgânico (aptes/EuPOM), que é depois isolado com uma camada de sílica, formando-se nanopartículas.

Estes materiais foram caracterizados por diferentes técnicas (espectroscopia de FTIR, difração de raios-X de pó, análise elementar, espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente, SEM, EDS, mapeamento elementar por EDS e propriedades óticas sobre a luminescência) que confirmaram que o suporte sólido aptesSBA-15 foi preparado com sucesso, assim como a imobilização do K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂] nos compósitos.

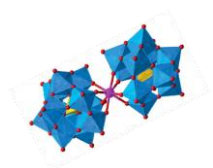
Os dois compósitos preparados foram testados enquanto catalisadores heterogêneos em reações de sistemas de ODS nas condições mais eficientes encontradas para os sistemas ODS com catalisador homogêneo, ou seja, utilizando-se a mistura 1:1 CH₃CN/BMIM[BF₄] como solvente de extração. Nestas condições, o Eu(PW₁₁)₂@aptesSBA-15 e o Eu(PW₁₁)₂-aptes@SiO₂ demonstraram ser catalisadores eficientes, conseguindo-se a dessulfurização completa do óleo modelo ao fim de 4 h, na presença do primeiro compósito, e ao fim de 6 h na presença do segundo. Para

além disso, estes catalisadores mostraram ser recicláveis por três ciclos de ODS consecutivos, sem perda aparente de atividade. O teste de lixiviação realizado ao material $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$ demonstra que a reação de dessulfurização oxidativa parou após a filtração do catalisador sólido, o que indica a ausência de oxidação dos compostos de enxofre após a remoção do compósito, confirmando-se assim a heterogeneidade do catalisador. Para além disso, realizou-se o estudo da estabilidade dos compósitos, recorrendo-se a várias técnicas de caracterização (espectroscopia de FTIR, SEM, EDS e mapeamento elementar de EDS), verificando-se que estes não apresentam decomposição aparente, permanecendo o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ imobilizado nas diferentes sílicas.

A comparação do desempenho catalítico dos compósitos com o catalisador homogéneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, que corresponde ao centro ativo catalítico nos materiais compósitos, demonstra que a eficiência na dessulfurização é mantida quando este EuPOM é imobilizado na superfície da sílica mesoporosa funcionalizada com grupo amina aptesSBA-15 ($\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$), observando-se para este sistema heterogéneo e para o sistema homogéneo com $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ a dessulfurização completa do óleo após as 4 h do processo. Utilizando-se as nanopartículas $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes}@SiO_2$, a dessulfurização completa do mesmo óleo só é conseguida após 6 h, principalmente devido à maior dificuldade de oxidação do composto 1-BT. De fato, neste último compósito o centro ativo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ encontra-se no núcleo da nanopartícula, rodeado por sílica, o que provavelmente dificulta a interação essencial do EuPOM com o H_2O_2 para formar o composto catalítico intermediário, responsável pela oxidação dos compostos de enxofre. De uma forma geral, a reatividade oxidativa dos compostos de enxofre diminuiu na seguinte ordem: tioanisole > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > 1-BT.

Como perspetiva futura de trabalho, seria interessante investigar outras razões da mistura de acetonitrilo/BMI[BF₄], de forma a otimizar este parâmetro no sistema ODS, bem como substituir o solvente orgânico polar acetonitrilo por outros solventes mais sustentáveis, como o polietileno glicol, glicerol, entre outros. Para além disso, seria importante otimizar a temperatura reacional e a razão óleo/solvente de extração. Finalmente, seria essencial testar o sistema de ODS mais promissor, ou seja, na presença do catalisador $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, para a dessulfurização de um gasóleo bruto previamente tratado por hidrodessulfurização pela Galp energia.

Anexos



Anexos	119
1) Técnicas de caracterização e instrumentação	121
1.1) Análise elementar	121
1.2) Cromatografia gasosa	121
1.3) Difração de raios-X de pós	122
1.4) Espectrometria de massa	122
1.5) Espectroscopia de ultravioleta-visível	123
1.6) Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente	123
1.7) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	123
1.8) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear	124
1.9) Estudos óticos de luminescência	124
1.10) Microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento elementar de EDS	124
1.11) Termogravimetria	125
2) Caraterização dos polioxometalatos	125
3) Estudos em sistemas catalíticos	127
3.1) Curvas de calibração para as reações catalíticas	127
3.2) Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores homogéneos	130
3.3) Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores heterogéneos	132

1) Técnicas de caracterização e instrumentação

1.1) Análise elementar

Os elementos hidrogénio, carbono e azoto presentes nos materiais preparados foram quantificados num aparelho THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112 na Universidade de Santiago de Compostela.

1.2) Cromatografia gasosa

Para cada alíquota retirada, os cromatogramas foram obtidos a diferentes tempos de reação. A quantificação dos substratos e dos produtos foi efetuada ao longo da reação através da integração dos picos, obtendo-se as respetivas áreas. A cromatografia gasosa foi efetuada num cromatógrafo CP-3380 da Varian, equipado com um detetor de ionização de chama FID. O gás de arraste usado foi o hidrogénio (55 cm/s) e a coluna capilar utilizada foi do tipo DB5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

Na análise por cromatografia gasosa, o programa de temperaturas usado para cada um dos substratos e para o sistema de dessulfurização oxidativa foi o seguinte:

Tioanisole

Temperatura inicial e subsequente período isotérmico: 30 °C durante 2 min

Velocidade do aumento de temperatura: 15,0 °C/min

Temperatura final: 280 °C

Temperatura do detetor: 220 °C

Temperatura do injetor: 220 °C

1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT	<u>Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:</u> 140 °
	<u>Velocidade do aumento de temperatura:</u> 15,0 °C/min
	<u>Temperatura final:</u> 280 °C
	<u>Temperatura do detetor:</u> 250 °C
	<u>Temperatura do injetor:</u> 270 °C
ODS	<u>Temperatura inicial e subsequente período isotérmico:</u> 110 °C durante 1 minuto
	<u>Velocidade do aumento de temperatura:</u> 15,0 °C/min.
	<u>Temperatura final:</u> 280 °C
	<u>Temperatura do detetor:</u> 250 °C
	<u>Temperatura do injetor:</u> 270 °C

1.3) Difração de raios-X de pós

Os difratogramas de raios-X de pós do polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, do suporte aptesSBA-15 e do material compósito $Eu(PW_{11}O_{39})_2@aptesSBA-15$, foram registados num difratómetro X'Pert MPD Philips, usando uma radiação Cu- $K_{\alpha 1,2}$ ($\lambda_1 = 1,5405980 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,5444260 \text{ \AA}$) equipado com detetor X'Celerator e um suporte para amostras acoplado a uma lente para focagem Bragg-Brentano, com 40 kV, 50 mA. Os valores das intensidades foram obtidos num alcance de $0,3^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ à temperatura ambiente.

1.4) Espectrometria de massa

A análise de espectrometria de massa efetuada no EuPOM $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ ocorreu por MALDI-TOF-MS (matrix assisted laser desorption ionization – time of flight – mass spectrometry) e foi executada num instrumento UltrafleXtreme (Bruker Daltonics). O espectrómetro foi operado no modo negativo com refletor e os espectros foram adquiridos no intervalo 500 a 5000 m/z com 1000 disparos de laser. DCTB (trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-

propenylidene]malononitrile) foi utilizado como matriz e iodeto de cério (CsI) foi como calibrante externo. A amostra foi preparada como uma suspensão em acetonitrilo com uma concentração nominal de 1 mg/ml. Para análise 2 µl da suspensão foram misturados com um volume igual da solução de DCTB (10 mg/ml em água:acetonitrilo 30:70 (v/v)) e 0,8 µl da mistura final foram aplicados na placa de MALDI.

1.5) Espectroscopia de ultravioleta-visível

Os espectros de absorção nas regiões correspondentes ao ultravioleta e à luz visível foram obtidos com o auxílio de uma cuba de quartzo, num espectrofotómetro de feixe único Varian Cary 50 Biol, para uma gama de comprimento de onda de 190 à 800 nm com uma absorvância de 0 à 1, a partir de soluções preparadas de seguinte modo:

- com uma concentração 1×10^{-5} mol dm⁻³ de K₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂]·H₂O e Na₉[Eu(Mo₅O₁₈)₂]·5H₂O, em 20 mL de água;
- com uma concentração 5×10^{-5} M de Na₉[Eu(W₅O₁₈)₂]·5H₂O e K₅[SiW₁₁Eu(H₂O)₃O₃₉], em 20 mL de água;
- e com uma concentração 1×10^{-5} M de TBA₁₁[Eu(PW₁₁O₃₉)₂], em 20 mL de acetonitrilo.

1.6) Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

As análises elementares de tungsténio presentes nos materiais foram realizadas por espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) num espectrómetro Varian 820-MS, à temperatura ambiente, na Universidade de Santiago de Compostela.

1.7) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de absorção dos polioxometalatos na região correspondente ao infravermelho foram obtidos a partir de uma amostra do composto a analisar, num

espectrómetro em modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), da marca Perkin Elmer, modelo IV System, Spectrum BX, para uma gama de número de onda de 350 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 aquisições (*scans*), e o branco foi obtido contra o ar. Os espectros de absorção dos suportes e dos materiais foram obtidos a partir de pastilhas preparadas com brometo de potássio (100 mg) contendo uma pequena quantidade do composto (2 mg) a analisar, num espectrómetro em modo de transmitância, da marca Jasco, modelo FT/IR-460 Plus, nas mesmas condições apresentadas anteriormente.

1.8) Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P foram obtidos a partir de soluções dos compostos a analisar em água deuterada para os sais de potássio e sódio, e em acetonitrilo deuterado para os sais de tetrabutilamónio. As soluções foram analisadas num espectrómetro digital modelo BRUKER AVANCE III 400, operando a 400 MHz, no CEMUP. Os espectros de ^{31}P foram obtidos a 161,98 MHz. Os desvios químicos (δ) foram obtidos em partes por milhão (ppm) relativamente ao sinal da referência externa usada, sendo esta uma solução de H_3PO_4 em solvente deuterado CD_3CN .

1.9) Estudos óticos de luminescência

A observação de luminescência nos polioxometalatos e nos materiais preparados foi realizada usando uma lâmpada com uma excitação a 254 e 365 nm na zona do ultravioleta.

1.10) Microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de energia dispersiva e mapeamento elementar de EDS

As análises de SEM foram realizadas no CEMUP, através de um microscópio eletrónico de varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com microanálise por raios-X e análise de padrões de difração de eletrões retrodifundidos, modelo Quanta 400 FEG ESEM / EDAX Genesis X4M, usando um feixe de eletrões de 15 ou 16 keV.

Com o mesmo aparelho, efetuaram-se também análises de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X aos polioxometalatos, suportes e materiais, em que realizaram análises semi-quantitativas aos elementos európio e tungsténio presentes nos EuPOMs. A preparação das amostras consistiu na preparação de pastilhas, no caso dos EuPOMs, e na dispersão dos materiais sobre um filme autocolante de carbono, num suporte de alumínio.

1.11) Termogravimetria

As análises termogravimétricas dos EuPOMs preparados foram efetuadas na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em que os ensaios foram realizados em atmosfera de azoto utilizando-se como aparelho o modelo STA 409 PC/4/H Luxx Netzsch. A perda de massa total foi medida a partir de 60 °C até 550 °C com uma velocidade de aquecimento de 5,0 °C/min.

2) Caraterização dos polioxometalatos

Nas figuras que se seguem estão representados os termogramas obtidos dos EuPOMs $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$, $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$ e $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$ relativos à perda de massa em percentagem das águas de hidratação e de coordenação, assim como do contra-catião de tetrabutylamónio, entre 60 à 550 °C.

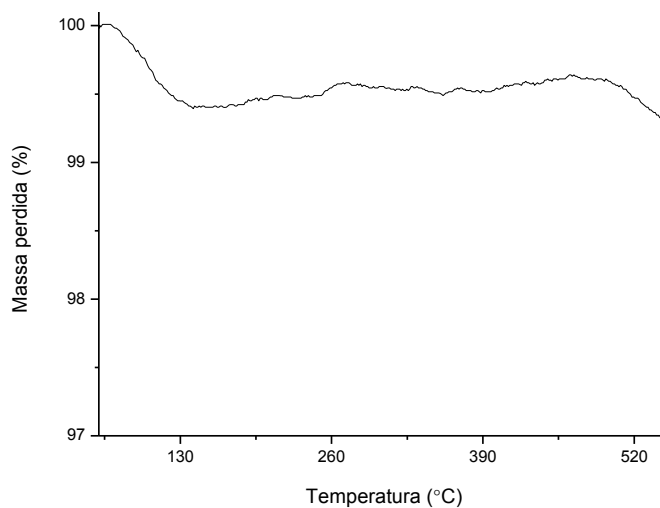


Figura A2.1 – Termograma obtido para o polioxometalato $K_{11}[Eu(PW_{11}O_{39})_2] \cdot H_2O$.

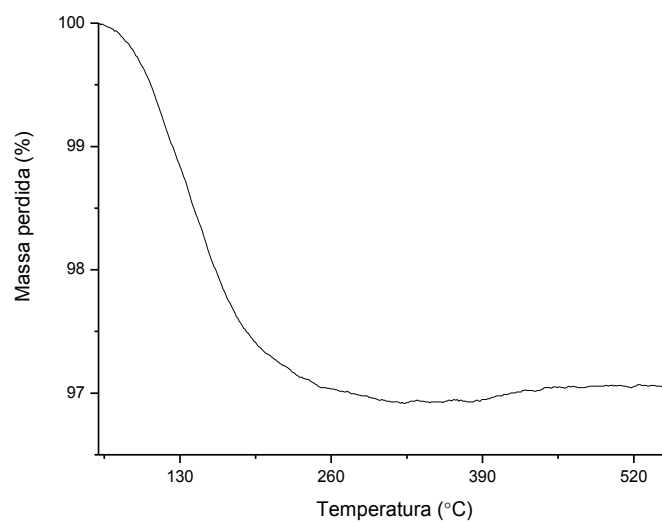


Figura A2.2 – Termograma obtido para o polioxometalato $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$.

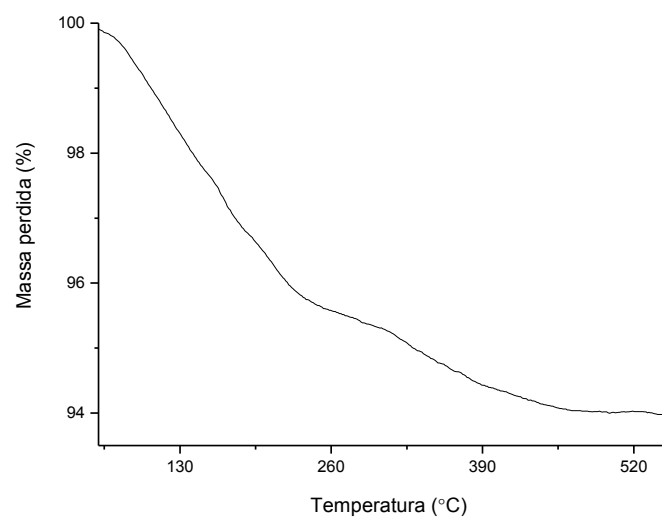


Figura A2.3 – Termograma obtido para o polioxometalato $Na_9[Eu(Mo_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$.

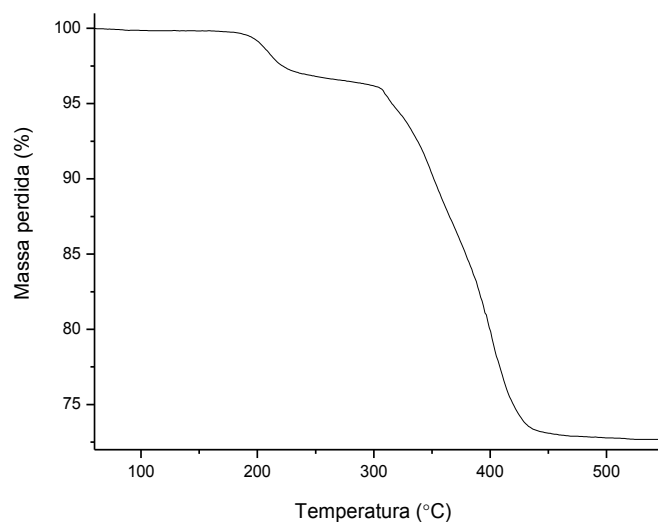


Figura A2.4 – Termograma obtido para o polioxometalato $K_5[SiW_{11}Eu(H_2O)_3O_{39}]$.

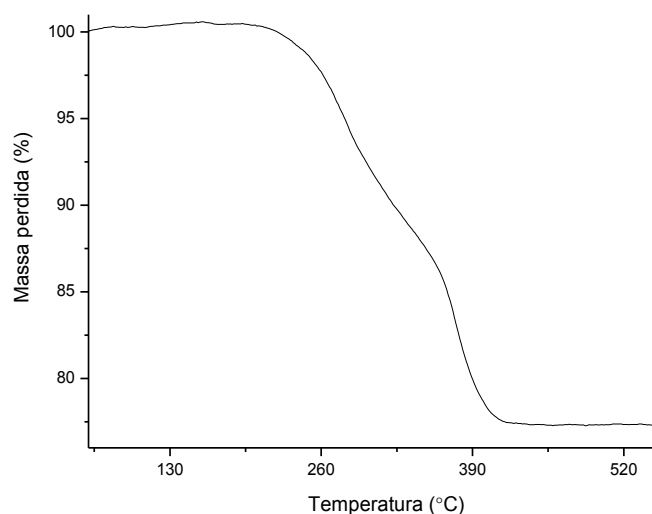


Figura A2.5 – Termograma obtido para o polioxometalato $TBA_7H_4[Eu(PW_{11}O_{39})_2]$.

3) Estudos em sistemas catalíticos

3.1) Curvas de calibração para as reações catalíticas

Para determinar a conversão de substrato em produto nas reações catalíticas efetuadas ao longo deste trabalho, foi necessário proceder à calibração da reação, através da adição de um composto padrão, que foi o tetradecano. Nas figuras A3.1 a A3.5 estão representadas as curvas de calibração de cada um dos substratos

estudados, dissolvidos na quantidade mínima de CH_3CN no caso de serem sólidos, numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo. As curvas de calibração foram definidas através da razão das áreas (A) do substrato e do tetradecano obtidas pela integração dos seus respectivos picos no cromatograma em função das várias quantidades (n) de substrato.

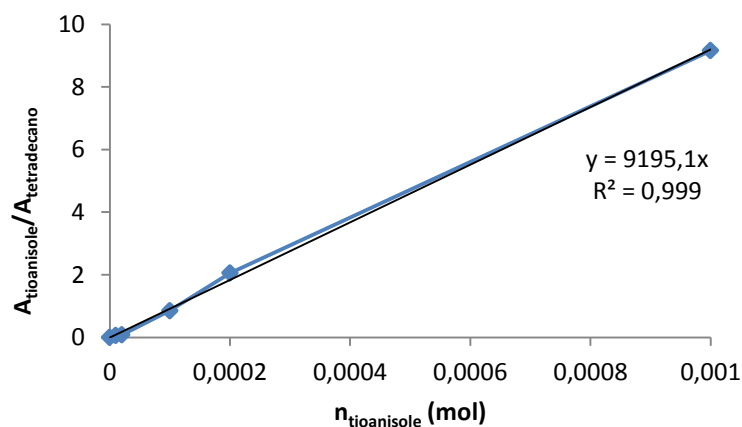


Figura A3.1 – Curva de calibração do tioanisole numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

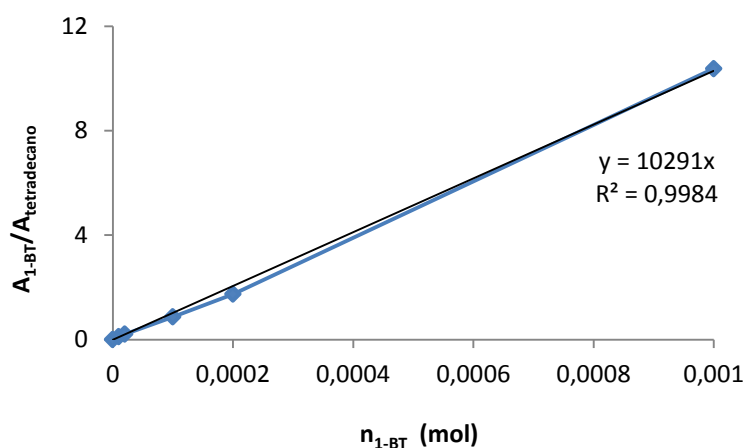


Figura A3.2 – Curva de calibração do 1-benzotiofeno dissolvido em CH_3N numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

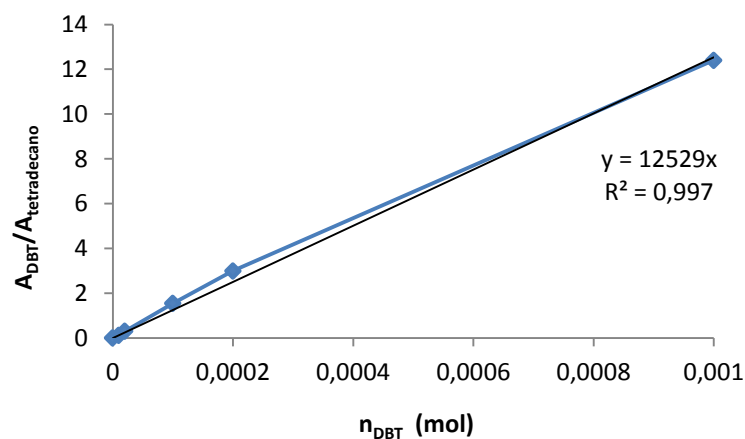


Figura A3.3 – Curva de calibração do dibenzotiofeno dissolvido em CH_3N numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

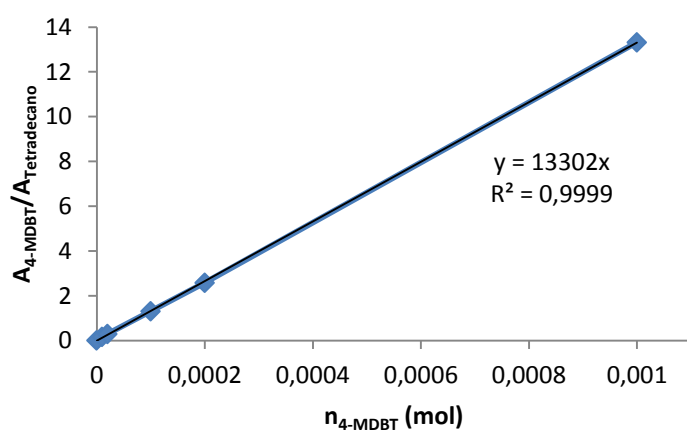


Figura A3.4 – Curva de calibração do 4-metilbenzotiofeno dissolvido em CH_3N numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

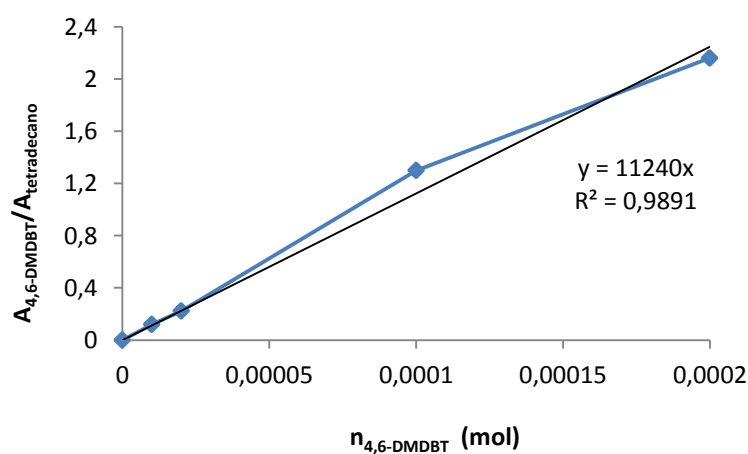


Figura A3.5 – Curva de calibração do 4,6-dimetilbenzotiofeno dissolvido em CH_3N numa solução padrão de tetradecano em acetato de etilo.

3.2) Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores homogêneos

Nas figuras A3.6 a A3.10 estão representadas as dessulfurizações do óleo modelo contendo diversos compostos de enxofre, conjugando o passo da extração inicial e a fase catalítica, na presença de cada um dos catalisadores homogêneos, em CH_3CN à temperatura de 70 °C.

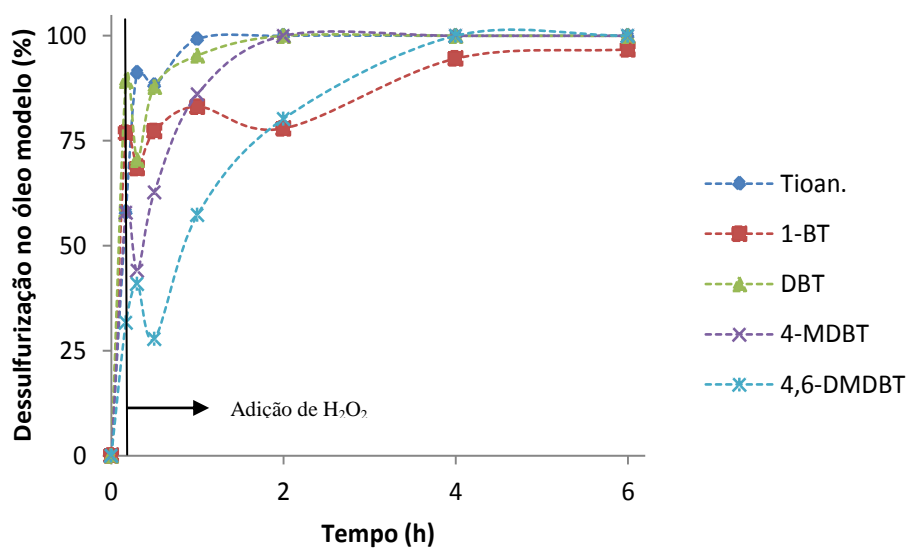


Figura A3.6 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogêneo $\text{TBA}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$, em CH_3CN a 70 °C.

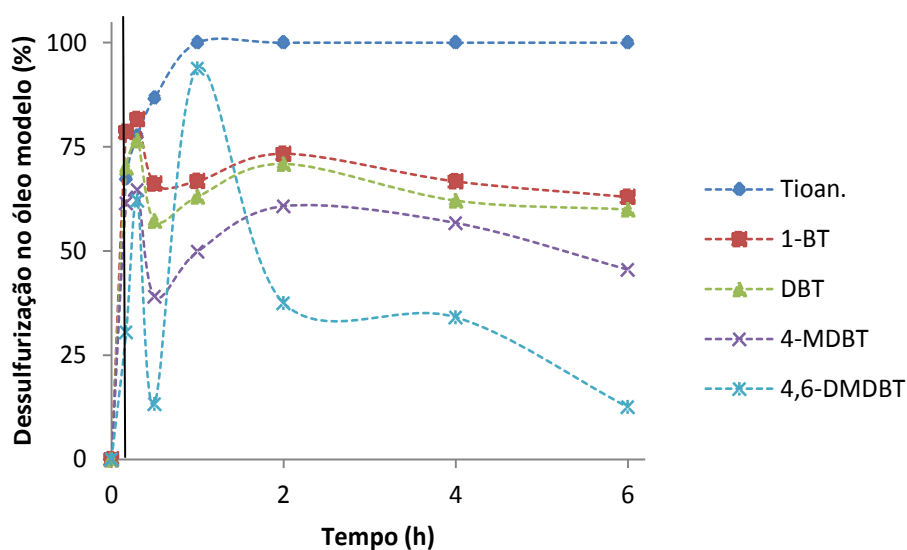


Figura A3.7 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogêneo $\text{K}[\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2]$, em CH_3CN a 70 °C.

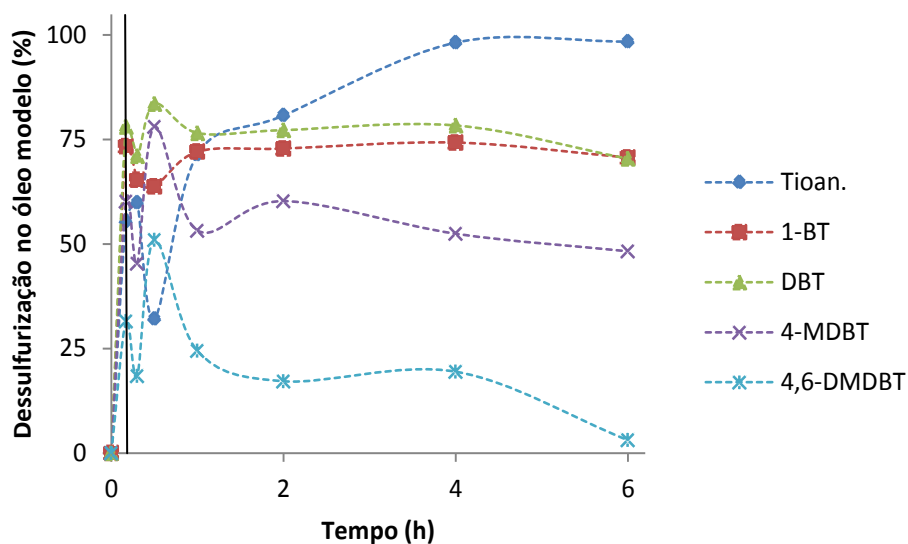


Figura A3.8 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogêneo $K[SiW_{11}Eu]$, em CH_3CN a $70^\circ C$.

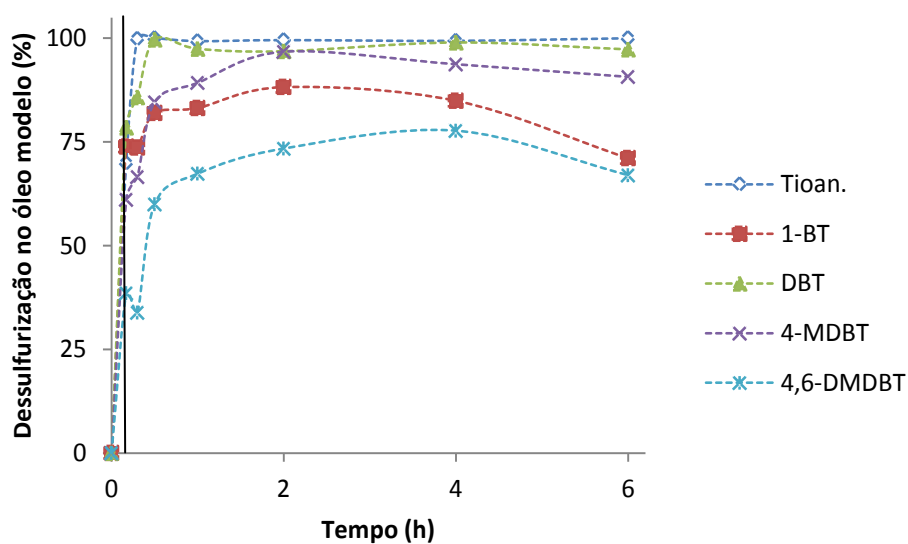


Figura A3.9 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo, na presença do catalisador homogêneo $Na[EuW_{10}]$, em CH_3CN a $70^\circ C$.

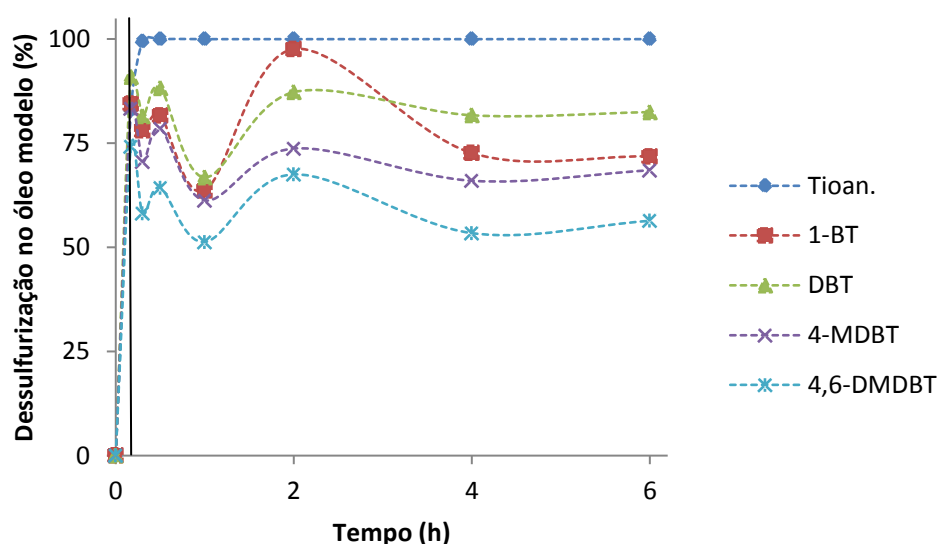


Figura A3.10 – Perfil de dessulfurização conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo modelo, na presença do catalisador homogêneo $\text{Na}[\text{EuMo}_{10}]$, em CH_3CN a 70°C .

3.3) Sistemas de dessulfurização oxidativa com catalisadores heterogêneos

Nas figuras A3.11 a A3.20 estão representadas as percentagens de dessulfurização no óleo modelo contendo os diversos compostos de enxofre refratários, conjugando o passo da extração inicial e a fase catalítica, na presença de cada um dos catalisadores heterogêneos, em $\text{CH}_3\text{CN}/\text{BMIM}[\text{BF}_4]$ à temperatura de 70°C .

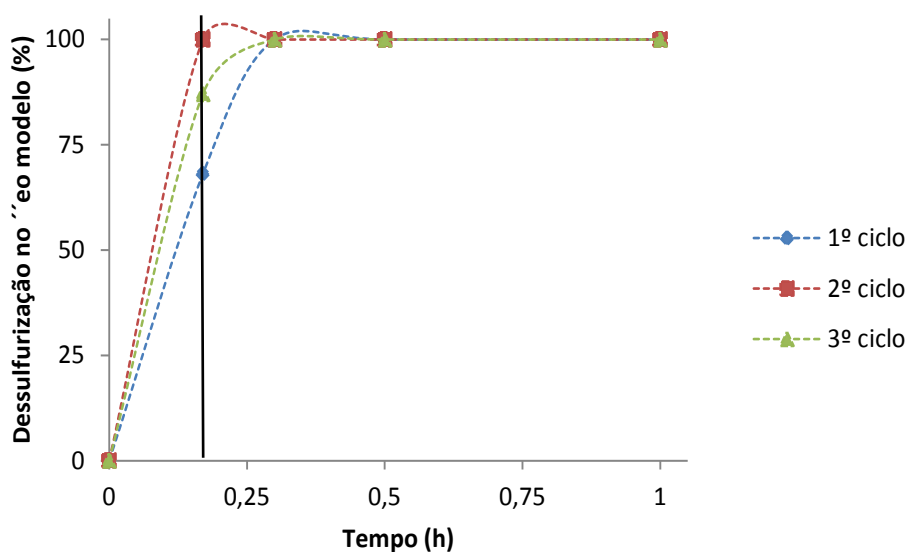


Figura A3.11 – Perfil de dessulfurização correspondente ao tioanisole conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2@\text{aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos.

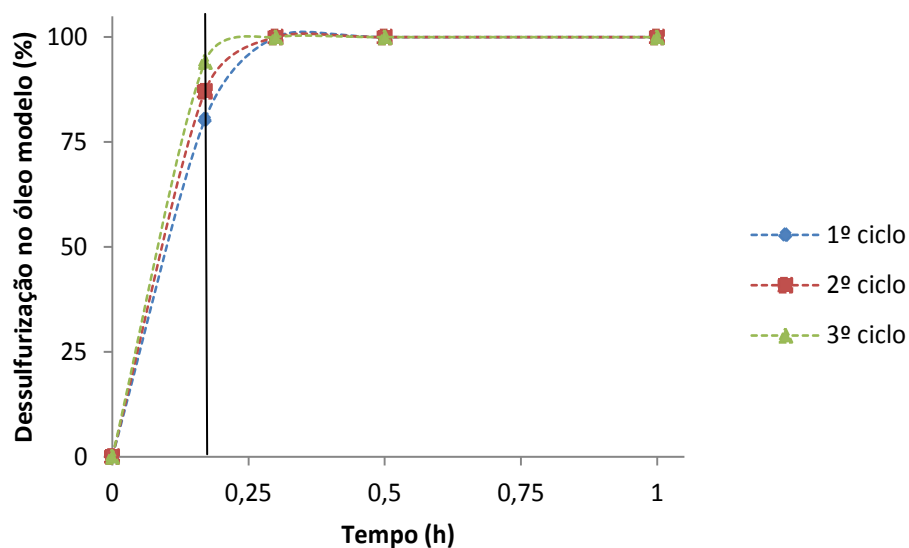


Figura A3.12 – Perfil de dessulfurização correspondente ao tioanisole conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos.

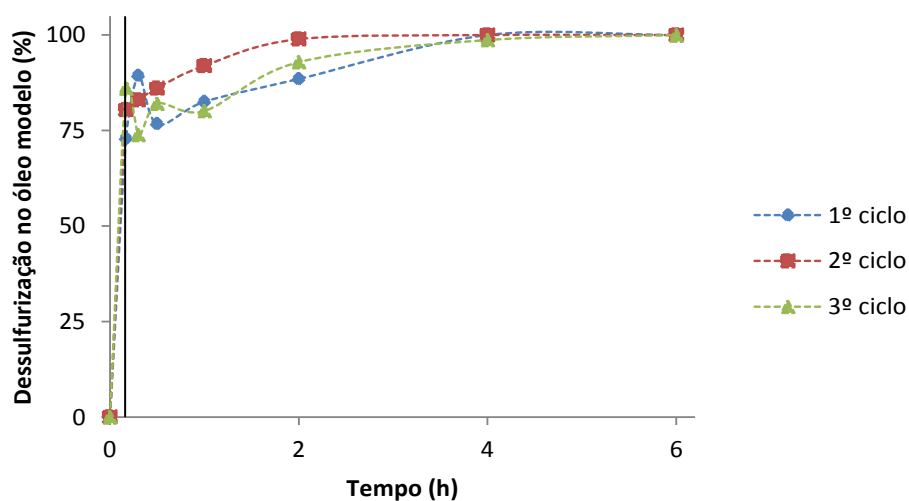


Figura A3.13 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 1-BT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos.

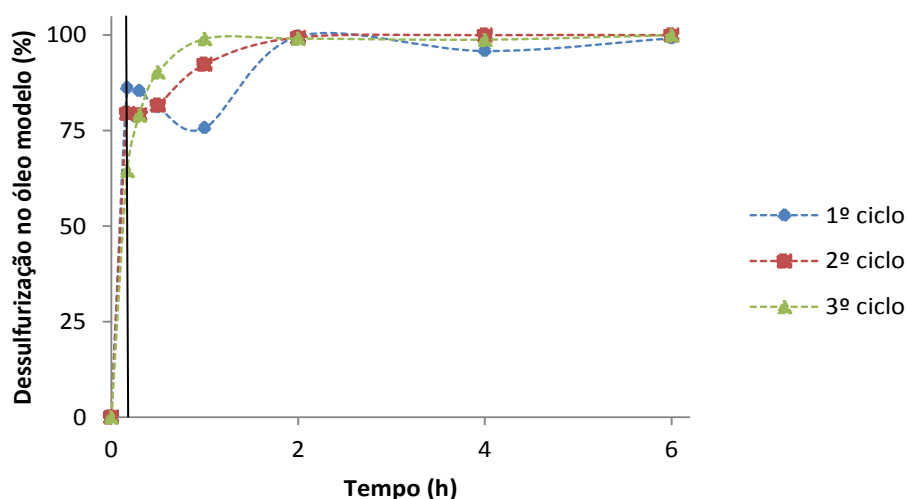


Figura A3.14 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 1-BT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos.

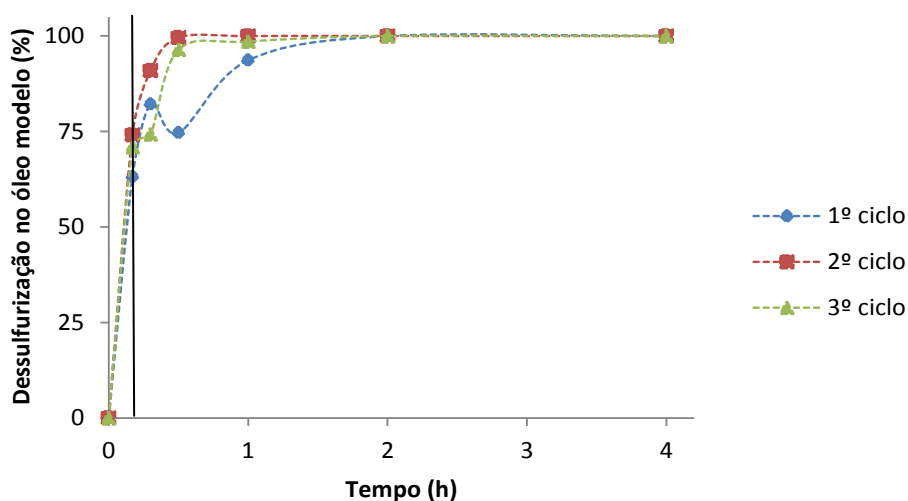


Figura A3.15 – Perfil de dessulfurização correspondente ao DBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos.

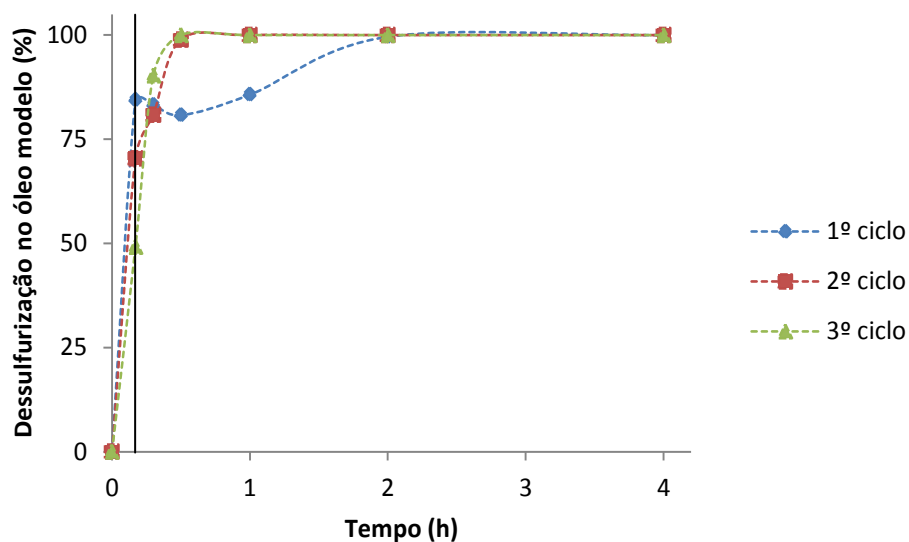


Figura A3.16 – Perfil de dessulfurização correspondente ao DBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos.

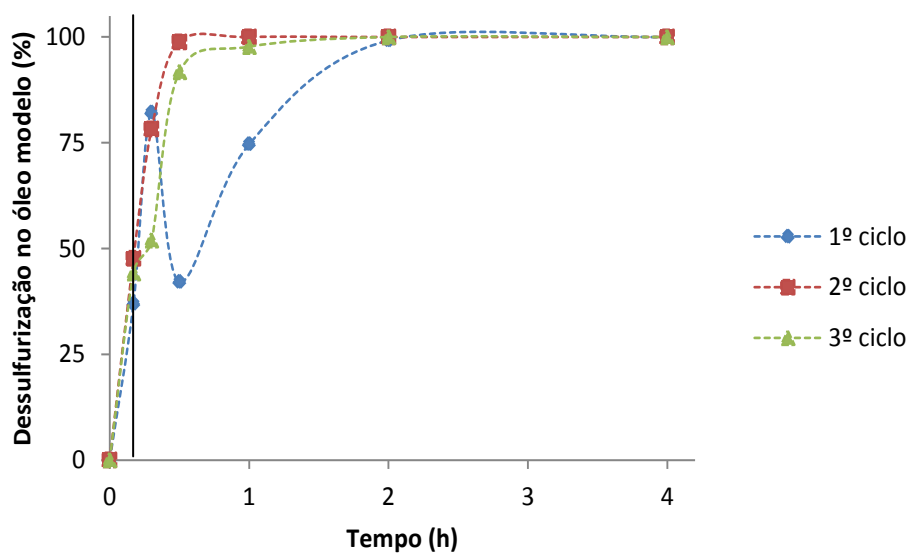


Figura A3.17 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4-MDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos.

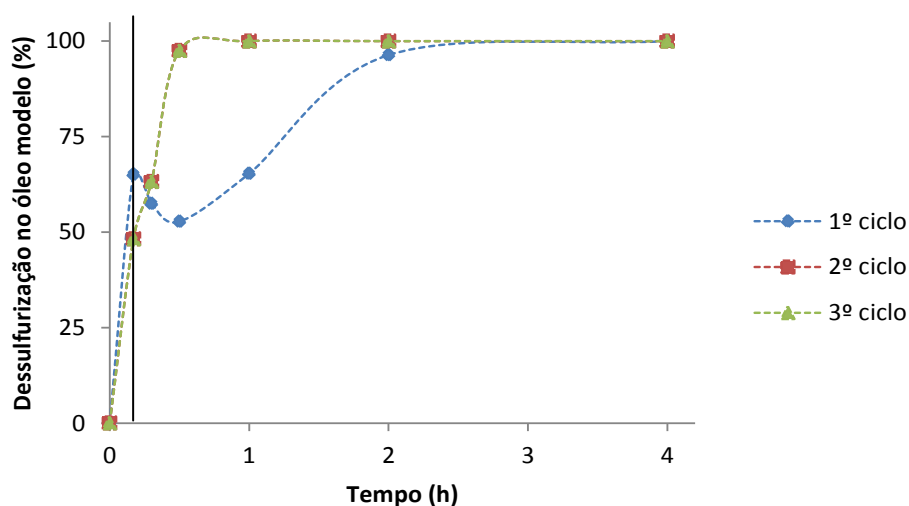


Figura A3.18 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4-MDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos.

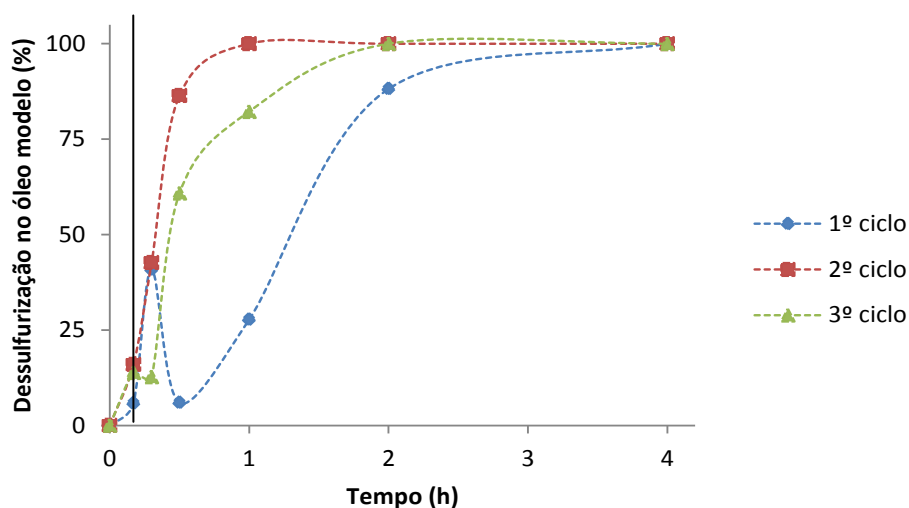


Figura A3.19 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4,6-DMDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptesSBA-15}$, por três ciclos consecutivos.

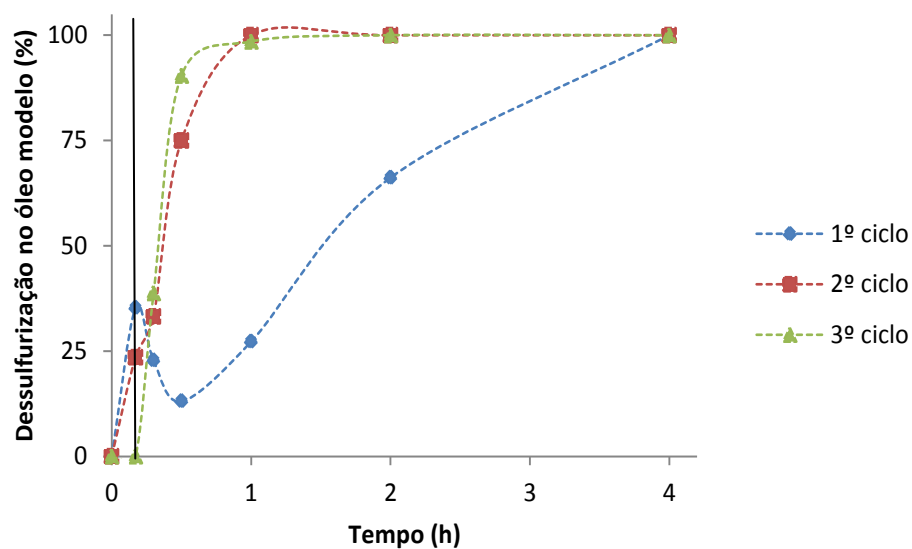


Figura A3.20 – Perfil de dessulfurização correspondente ao 4,6-DMDBT conciliando o passo da extração inicial e a fase catalítica, utilizando-se um óleo modelo contendo vários componentes de enxofre, na presença do catalisador heterogêneo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2\text{-aptes@SiO}_2$, por três ciclos consecutivos.

